

ANOMALE UND ISOTONE OSMOSE
AN
KATIONENAUSTAUSCHERMEMBRANEN

Bozo Pitesa

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ANOMALE UND ISOTONE OSMOSE
AN
KATIONENAUSTAUSCHERMEMBRANEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Bozo Pitesa
aus New York
München 1977

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel
2. Prof. Dr. J. Voithländer

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Oktober 1977



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom
WS 1974/75 bis einschließlich WS 1976/77 am
Institut für Physikalische Chemie der Universität
München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Dickel,
möchte ich für die Überlassung des Themas, die
wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für
das stets gezeigte Interesse an dieser Arbeit
aufrichtig meinen Dank aussprechen.

Dem Vorstand des Institutes,

Herrn Professor Dr. J. Voithländer,
bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes,
für die materielle Unterstützung durch sein Institut
und für seine wohlwollende Anteilnahme zu grossem
Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Gerhard Backhaus und Herrn Dr. Ralph Kretner,
deren Freundschaft diese Jahren viel angenehmer machte,
möchte ich auch an dieser Stelle danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Semipermeable Membranen	1
1.2 Permeable Membranen	2
1.3 Die isotone Osmose	5
2. Problemstellung	7
3. Theoretische Grundlagen	8
3.1 Variationsmethode	9
3.2 Herleitung des Onsager'schen Integranden	10
3.3 Prinzip von Braun le Chatelier	12
3.4 Die Zeitvariation	13
3.5 Transformation von Routh	15
3.6 Hilbert'sches Unabhängigkeitsintegral	16
3.7 Die Ortsvariation	19
3.8 Die Kräftebedingung	20
3.9 Die Extremalen im freien System	22
3.10 Die Weierstrass'sche Methode der Homogenisierung	24
4. Kombinierte Systeme und Donnangleichgewichte	29
4.1 Das Donnangleichgewicht	29
4.2 Stromgleichungen bei der monären nichtisotonen Osmose	35
4.3 Scheinbarer osmotischer Druck	40
4.4 Kräftebedingung bei der monären nichtisotonen Osmose	44

4.5	Stromgleichungen bei der binären isotonen Osmose	46
5.	Reibungskoeffizienten der Ionen in der Membran	48
5.1	Methode zur Bestimmung der Reibungskoeffi- zienten aus den Membranpotentialen am Invarianzpunkt	49
5.2	Methode zur Bestimmung der Reibungskoeffi- zienten aus Messungen der hydrodynamischen Permeabilität	53
5.3	Anwendung der Reibungskoeffizienten zur Berechnung des Wasserstroms bei der binären isotonen Osmose	54
6.	Experimente	60
6.1	Chemikalien	60
6.1.1	Die Lösungen für osmotische Versuche	60
6.1.2	Die konstante Wasseraktivität	63
6.2	Apparaturen	63
6.2.1	Die Sorptionswaage	63
6.2.2	Die osmotische Zelle	65
6.3	Die Membran	68
6.4	Durchführung der Messungen	69
6.4.1	Messungen des Wasser- und Ionentransportes	70
7.	Ergebnisse	72
7.1	Beladungswert	72
7.2	Die Sorptionsisotherme	74
7.3	Quellungsdruck	87

7.4	Anomale Osmose	95
7.4.1	Der Wasserstrom	95
7.4.2	Scheinbarer osmotischer Druck	100
8.	Diskussion	105
8.1	Die phänomenologische Theorie von Schlögl	105
8.2	Verwendung der Onsager Relation	109
9.	Zusammenfassung	112
10.	Literaturverzeichnis	114

1. EINLEITUNG

1.1 Semipermeable Membranen

Das Phenomen der Osmose, sowie das osmotische Verhalten der Lösungen wurden durch klassische Arbeiten von Nollet /1/, Pfeffer und van't Hoff /2/ /3/ an semipermeablen Membranen gefunden, an Membranen also, die für das Lösungsmittel permeabel, für die gelösten Stoffe dagegen möglichst streng impermeabel sind. Die Semipermeabilität ist Voraussetzung dafür, daß sich in der osmotischen Zelle ein echtes osmotisches Gleichgewicht mit dem zugehörigen osmotischen Druck einstellt. Da bei einem solchen System nur das Lösungsmittel ungehindert durch die Membrane hindurchtreten kann, kann ein Gleichgewicht nur bezüglich des Lösungsmittels eintreten.

Der Triebkraft - bedingt durch die Differenz der chemischen Potentiale - folgend, tritt das Lösungsmittel durch die Membrane in die Lösung ein. Durch das dauernde Einfließen von Lösungsmitteln in die Lösung baut sich ein hydrostatischer Druck P als Reaktionskraft auf. Bei Druckzunahme nimmt das Standardpotential des Lösungsmittels in der Lösung zu und somit wird das Restpotential, das vom gelösten Stoff herrührt, kompensiert. Für das Gleichgewicht zwischen dem Lösungsmittel mit dem chemischen Potential $\mu_L^0(T, P_0)$ und dem Lösungsmittel in der Lösung mit dem chemischen Potential $\mu_L^{o'}(T, P)$ lautet dann die thermodyna-

mische Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_L^0(T, P_0) = \mu_L^{0'}(T, P) - V_L P \quad (1.1)$$

wobei V_L das Molvolumen des Lösungsmittels bedeutet. Bevor das Gleichgewicht erreicht wird, ist $\mu_L^0(T, P) > \mu_L^{0'}(T, P) + V_L P$ und es fließt daher ein Lösungsmittelstrom vom höheren zum niedrigen Potential. Dieser Strom gehorcht dem ersten Fick'schen Gesetz, das für einen Membranstreifen dx lautet

$$j_L/q = -D_H \text{grad} (\mu_L^0 + V_L P) \quad (1.2)$$

wobei D_H die hydrodynamische Permeabilität und q die Fläche der Membrane bedeutet. Ist $j_L = 0$, so folgt

$$d\mu_L^0 = V_L dP = \mu_L^0 - \mu_L^{0'} \quad (1.3)$$

Die hydrostatische Druckdifferenz dP , die der osmotischen Differenz $d\mu_L^0$ entspricht, ist bekannt als die osmotische Druckdifferenz dP_{os} .

1.2 Permeable Membranen

Die gegenwärtige Membranforschung interessiert sich jedoch weniger für die streng semipermeablen Membranen und die osmotischen Gleichgewichte, sondern vielmehr für den Stofftransport durch die Membranen und die damit im Zusammenhang stehenden Phänomene.

Wenn eine Membran nicht nur für die Lösungsmittel, sondern auch für die darin gelösten Stoffe permeabel ist, findet man in der Regel, daß der Lösungsmittelstrom nicht mehr der Gleichung (1.2) folgt, d.h. bei gleichem D_H nicht dem $\text{grad}\mu_L$ proportional ist. Ist der Strom stärker, dann spricht man von anomaler positiver Osmose, ist der Strom schwächer, von anomaler negativer Osmose; bisweilen fließt der Strom sogar gegen den $\text{grad}\mu_L$. Derartige anomal positive und anomal negative Osmosen sind seit über hundert Jahren bekannt /4/ /5/.

Um diese Phenomene zu erklären, hat Graham /5/ vorgeschlagen, daß die in der Membran auftretenden elektrischen Felder (Diffusionspotentiale) auf den Lösungsmittelstrom wirken und diesen verstärken oder abschwächen können. Danach gibt es, bei konstanten T und P, zwei treibende Kräfte, die auf den Lösungsmittelstrom j_L wirken. 1) osmotische Differenz $\Delta\mu_L$, 2) elektrische Differenz $\Delta\phi$. Diese zwei Kräfte können in gleicher oder entgegengesetzter Richtung wirken (s.Abb.1).

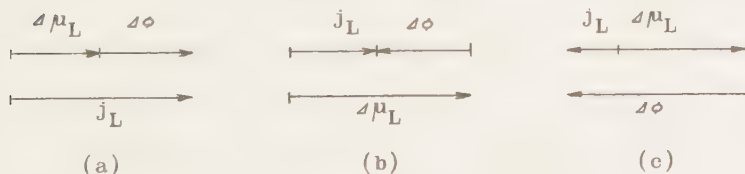


Abb. 1

Ist die elektrische Differenz $\Delta\phi$ entgegengesetzt größer

der osmotischen Differenz $\Delta\mu_L$ (Abb.1.c), so fließt der Lösungsmittelstrom gegen $\text{grad}\mu_L$ und man spricht von negativer Osmose.

Auf den obengenannten Vorstellungen basiert zunächst die Theorie von Sollner /6/. Er nimmt dabei an, daß zwei oder mehr benachbarte Membrankapillaren einen elektroosmotischen Stromkreis aufbauen können. Schlögel /7/ vermied die Vorstellung, daß der Strom durch das Gerüst der Membran geschlossen werden müsse. Er betrachtet die Porenflüssigkeit selbst als geladenes Medium, auf das die elektrischen Felder einwirken und baute die Theorie auf /8/, in der die ionischen Beweglichkeiten für die osmotischen Anomalien maßgebend sind.

Negative bzw. positive osmotische Flüsse und negative bzw. positive Druckdifferenzen sind physikalisch äquivalente Phänomene. Im Gegensatz zur semipermeablen Membran, wo sich der Druck auf das Gleichgewicht bezieht, steht die anomale Druckdifferenz in gar keinem kausalen Zusammenhang zu dem osmotischen Druck. Man spricht hier von scheinbarem osmotischem Druck.

Beim Auftreten des scheinbaren osmotischen Druckes liegt überhaupt kein Gleichgewichtszustand vor. Wartet man nämlich bei einem solchen Experiment genügend lange, so haben sich beiderseits der permeablen Membran die Konzentrationen ausgeglichen und die Differenz der Drucke,

d.h. die "anomale Osmose" ist jetzt verschwunden. Diese Unterschiede werden noch verständlicher am Beispiel der isotonen Osmose, die wir im folgenden Abschnitt betrachten wollen.

1.3 Die isotone Osmose

Trennt eine permeable Membran zwei Lösungen verschiedener Ionenzusammensetzung, deren Konzentrationen so gewählt sind, daß der Gradient des chemischen Potentials des Lösungsmittels verschwindet, also $\text{grad}\mu_L = 0$, so gelang man zur sogenannten isotonen Osmose. Neben den dabei auftretenden Ionenströmen j_i , getrieben durch die Gradienten $d\mu_i/dx$, wurde ein erheblicher Lösungsmittelstrom j_L beobachtet /9/, obwohl es keinen Gradienten $d\mu_L/dx$ gibt.

Solche osmotischen Systeme, in denen es mehr Ströme als treibende Kräfte gibt und die daher mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse /10/ /11/ nicht beschrieben werden können, werden nach Dickel /12/ als entartete Systeme bezeichnet. Die treibende Kraft für den Lösungsmittelstrom ist hier durch eine Reaktionskraft gegeben.

Der Lösungsmittelstrom j_L , wie er am Beispiel der binären isotonen Osmose an Kationenaustauschermembranen beobachtet wurde /13/, ist bei niedrigen Konzentrationen

den Ionenströmen j_i proportional. Bei höheren Konzentrationen wird j_L kleiner und schließlich ändert sich die Flußrichtung.

Die Methode der Variationsrechnung liefert in diesem Fall für j_L die Beziehung /12/

$$j_L = \frac{(R_1 - R_2) (c_F - c_D)}{D} \quad \text{grad} \mu_1 \quad (1.4)$$

wobei R_1 und R_2 die Reibungskoeffizienten der beiden Kationen und D die Determinante des Gleichungssystems bedeutet. Danach tritt die Inversion des Lösungsmitelstroms auf, wenn die Festionenkonzentration c_F gleich der Donnanionenkonzentration c_D ist. Dieser singuläre Punkt ist unabhängig von den Kräften dc_i/dx . Nach dieser Theorie folgt weiterhin zwischen j_L den beiden Kationenströmen j_1 , j_2 und dem Anionenstrom j_A , die Beziehung

$$\frac{R_1}{2} j_1 + \frac{R_2}{2} j_2 + R_A j_A = j_L \sum_{i=1}^N R_i c_i / c_L \quad (1.5)$$

2. PROBLEMSTELLUNG

Die anomale und isotone Osmose sind bezüglich des Mechanismus des Stofftransportes durch die Membranen von bedeutendem Interesse. Im Falle der isotonen Osmose, die am Institut für Physikalische Chemie der Universität München entdeckt und weitgehend erforscht worden ist (s.Lit. /13/ und /12/), liegen bereits Ergebnisse vor, welche die Theorie quantitativ bestätigen. Solches kann allerdings nicht für die anomale Osmose behauptet werden.

Schlögl /8/ hat versucht, diese Phänomene theoretisch zu deuten und hierfür die Gleichung für den scheinbaren osmotischen Druck aufgestellt. Auffällig ist dabei, daß diese Theorie sich nur dann mit den Experimenten in Einklang bringen läßt, wenn man für die Ionenbeweglichkeiten Werte wählt, die von den bislang bekannten Werten um mehrere hundert Prozent abweichen.

Daraus ergibt sich die Aufgabe, mit der sich die vorliegende Arbeit befaßt: Es soll von der isotonen zur nichtisotonen, d.h. der anomalen Osmose übergegangen werden, um diese Diskrepanz theoretisch als auch experimentell zu erforschen. Das ist möglich geworden, da inzwischen eine Methode entwickelt worden ist, die es gestattet, die tatsächlichen Ionenbeweglichkeiten in der Membran aufgrund von Potentialmessungen zu bestimmen.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Diffusion von Partikeln im stationären Zustand wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben.

$$\underline{J} = -D \text{grad } c(x, t) \quad (3.1)$$

$\underline{J}$ = Partikelstrom, c = Konzentration, D = Diffusionskoeffizient, x, t = Orts- bzw. Zeitvariable.

Bei der Diffusion stellt $\underline{J}$ einen Stromvektor dar, was durch den Strich unter dem Symbol angedeutet wird. Bei der Osmose treten alle meßbaren Ströme nur längs einer Koordinatenachse auf, so daß der Vektor durch seinen Betrag ersetzt werden kann.

Die stationären Zustände, für welche $dc/dt = 0$ gilt, sind selten realisierbar. In vielen Fällen wird im quasistationären Bereich gearbeitet. Hierunter versteht man, daß die Konzentration - streng mathematisch genommen - als nicht konstant angesehen werden kann. Sie ändert sich vielmehr, aber nur so geringfügig, daß die Änderungen praktisch als unverändert zu betrachten sind.

Im Ionenaustauscher treten Ionen- und Wasserströme auf, die mit einander gekoppelt sind, und an Stelle des Fick'schen Gesetzes haben wir lineare Stromgleichungen mit mehreren Gliedern bzw. treibenden Kräften /14/ /15/.

3.1 Variationsmethode

Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse beschreibt Diffusionsvorgänge durch einen Ansatz, bei welchem die Ströme linear von allen Kräften abhängen und vereinfacht diesen unter Anwendung der Onsager-Relation.

Bei den Diffusionsvorgängen im Ionenaustauscher treten Zwangskräfte auf (gebundene Ionen, Quellungsdruck). In diesem Fall, wie Gyarmati /16/ gezeigt hat, brauchen die Onsager-Relationen nicht gültig zu sein.

Deshalb wurde zur Gewinnung der Stromgleichungen das Prinzip der minimalen Energiedissipation angewendet.

Bereits 1939 hat Onsager /17/ eine Methode entwickelt, um mit Hilfe des Prinzips der minimalen Entropieerzeugung eine Bedingung für die Optimierung von Trennanlagen herzuleiten.

Für eine Membran, in der N Ionensorten in einem Lösungsmittel L gelöst sind, entspricht dem Onsager'schen Ausdruck das Integral

$$A = \int_0^{\Delta t} \int_0^{\Delta x} dL dt \quad (3.2)$$

mit

$$dL = \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{c_i}{c_L} \frac{\dot{n}_L}{q} \right)^2 q \, dx \quad (3.3)$$

Der Ausgangspunkt für die Lösung eines solchen Problems ist die Variationsrechnung und die Einführung des Weierstrass'schen Feldbegriffs, der die hinreichende Bedingung für das Eintreten eines Extremum darstellt. Um die dabei auftretenden Randbedingungen zu erfüllen, wurde eine zuerst von E.J. Routh /18/ angegebene Methode verwandt. Diese Mathematischen Prinzipien wurden von G.Dickel /12/ zur Gewinnung der Stromgleichungen der binären isotonen Osmose erfolgreich angewendet. Während sich die früheren Arbeiten auf den wesentlich einfacheren und durchsichtigeren Fall der isotonen Osmose beschränken, soll jetzt der Übergang zum nichtisotonen Fall und damit zur anomalen Osmose vollzogen werden.

3,2 Herleitung des Onsager'schen Integranden

Der stationäre Zustand bei der Osmose ist durch einen Bewegungszustand gegeben, der durch die Ionenströme j_i und den Wasserstrom j_L durch die Membran dargestellt wird. Die Bewegung eines jeden Ions i genügt der Nernst-Plank'schen Gleichung, die den physikalischen Ausgangspunkt zur Beschreibung des Transportvorganges bildet. Diese lautet:

$$R_i(v_i - v_L)c_i = -c_i \text{grad} \mu_i - c_i z_i F \text{grad} \phi, \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (3.4)$$

(R_i = Reibungskoeffizient, v_i = mittlere Geschwindigkeit, c_i = Konzentration, μ_i = chemisches Potential, z_i = Ladungszahl des Ions i einschließlich Vorzeichen, F = Faraday Kon-

stante, ϕ = elektrisches Potential, v_L = Geschwindigkeit des Lösungsmittels).

Die in Gl. (3.4) auftretenden Ausdrücke stellen Kräfte pro Volumeneinheit dar. Multiplizieren wir diese mit dem Volumenelement qdx und dem Weg ds_i , gegeben durch

$$ds_i = (v_i - v_L)dt, \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (3.5)$$

erhalten wir die differentielle Transportarbeit im "Streifen qdx "

$$d^2A_i = R_i(v_i - v_L)c_i qdx ds_i, \quad (i=2,3,\dots,N) \quad (3.6)$$

(q = Einheitsfläche, x = Ortsvariable)

Die nicht direkt messbaren Ionenströme j_i und den Lösungsmittelstrom j_L erhalten wir mittels der Kontinuitätsbedingung aus den messbaren Änderungen der Partikelzahl dn_i/dt in den Vorratsbehältern. Es gilt:

$$\dot{n}_i = \frac{dn_i}{dt} = qc_i v_i = j_i q, \quad (i=1,2,\dots,N,L) \quad (3.7)$$

(L = Lösungsmittel).

Durch Substitution von Gl. (3.6) in (3.5) erhalten wir

$$d^2A_i = R_i c_i (v_i - v_L)^2 qdx dt, \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (3.8)$$

Aus Gl. (3.7) und (3.8) folgt

$$d^2A_i = \frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{c_i \dot{n}_L}{c_L q} \right)^2 qdx dt \quad (3.9)$$

Nach Summation über alle N Ionen und Integration erhalten wir für die Dissipationsarbeit A

$$A = \int_0^t \int_0^x \sum_{i=1}^N \left[\frac{R_i}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} - \frac{c_i \dot{n}_L}{c_L q} \right)^2 q dx \right] dt = \int_0^t \int_0^x dL dt \quad (3.10)$$

Dies ist der gesuchte Onsager'sche Ausdruck Gl. (3.2).

Das Integral stellt diejenige Arbeit dar, um während eines Zeitraumes Δt einen Bewegungszustand aufrechtzuerhalten, bei welchem $\dot{n}_i/q$ Mole an Ionen und $\dot{n}_L/q$ Mole an Lösungsmittel durch die Grenzflächen einer Membran der Dicke Δx ein- und austreten.

Damit stellt der Integrand von Gl. (3.10) ein Maß für die lokale Entropieerzeugung im Volumen $q dx$ dar. Der Integrand dL kann auch als eine Lagrange'sche Funktion im Streifen $q dx$ aufgefaßt werden.

3.3 Prinzip von BRAUN-LE CHATELIER

Nach dem BRAUN-LE CHATELIER'schen Prinzip folgt ein frei ablaufender Transportvorgang dem Weg des geringsten Zwanges. Dementsprechend fordern wir, daß die Dissipationsarbeit, gegeben durch Gl. (3.10), einen minimalen Wert annimmt.

Der Ausdruck (3.10) nimmt ein Extremum an, wenn ört-

liche und zeitliche Variation verschwinden. Es muß also gelten:

$$\delta_x \delta_t A = \delta_x \int_0^{\Delta x} \delta_t \int_0^{\Delta t} dL dt = 0 \quad (3.11)$$

Zur Ermittlung des minimalen Wertes von A wird auf einen Doppelintegrale betreffenden Satz von Hilbert /19/ verwiesen. Die Lösung dieses Minimalproblems bedeutet "eine einparametrische Schar von Integralkurven derart zu konstruieren, daß die durch sie erzeugte Fläche die variierte Kurve enthält".

3.4 Die Zeitvariation

Um eine solche einparametrische Schar zu gewinnen, beschränken wir uns im folgenden auf einen dünnen Membranstreifen dx , in dem die Konzentration als konstant angesehen werden darf (s. Abb. 3.1).

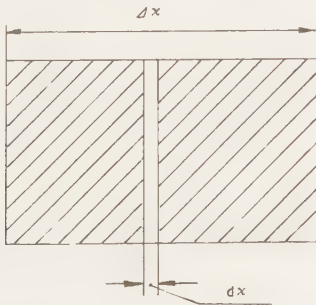


Abb. 3.1 Membranstreifen dx

Das Variationsproblem lautet nun

$$\delta_t dA = \delta_t \int_0^t dL dt = 0 \quad (3.12)$$

Die Anwendung der EULER'schen Gleichung /20/ liefert für die erste Variation von Gl. (3.12) den Ausdruck

$$\delta_t dA = \sum_{i=1}^{N,L} \left\{ \left[\eta_i(t) dL_{n_i} \right]_0^t - \int_0^t \left(\frac{dL_{n_i}}{dt} - dL_{n_i} \right) \eta_i(t) dt \right\} \quad (3.13)$$

Diese Forderung wird erfüllt, wenn sowohl jeder der in den eckigen Klammern stehende Ausdruck als auch der Integrand einzeln verschwindet.

Was den in eckigen Klammern stehenden Ausdruck anbetrifft, so ist die Bedingung $\eta(0) = \eta(\Delta t) = 0$ gültig an den äußeren Rändern eines geschlossenen Systems, d.h. an den Wänden unserer osmotischen Zelle erfüllt. Die Membran ist gegenüber angrenzenden Lösungen ein offenes System. In diesem Fall ist die Bedingung $\eta(0) = \eta(\Delta t) = 0$ nicht verträglich mit den Strömen durch die Grenzfläche zwischen Membran und Lösungen. Daher fordern wir an den Grenzflächen die Bedingung

$$dL_{n_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.14)$$

Diese Bedingung gewährleistet das Verschwinden des in eckigen Klammern in Gl. (3.13) stehenden Ausdrucks.

Um auch noch das Verschwinden des Integranden in Gl. (3.13) zu erreichen, bedenken wir, daß alle Variablen n_i zyklische Variablen darstellen (s. Gl. 3.10). Das Verschwinden jedes Integranden in Gl. (3.13) ist jetzt gewährleistet, wenn

$$dL_{\dot{n}_i} = \pi_i q dx, \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.15)$$

ist, wobei π_i eine Konstante im Streifen dx ist. Das Einfügen des Faktors $q dx$ erfolgt aus Gründen der Dimensionierung. Wegen der Forderung (3.14) können die Konstanten π_i aber nur den Wert Null annehmen.

3.5 Transformation von Routh

Um Lösungen mit beliebigen Werten der konstanten π_i zu erhalten, wenden wir die Transformation von Routh /20/ an. Nach Addition des vollständigen Differentials $-\sum_{i=1}^{N,L} \dot{n}_i \pi_i q dx$ zu dL , ändert sich die Variation nicht, und wir erhalten das Variationsproblem mit dem neuen Integranden

$$dL^* = dL - \sum_{i=1}^{N,L} \dot{n}_i \pi_i q dx, \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.16)$$

In Gl. (3.13) tritt jetzt an die Stelle von dL das transformierte Differential dL^* und statt Gl. (3.15) erhalten wir nunmehr

$$dL_{n_i}^* = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.17)$$

Diese Bedingung gewährleistet einerseits das Verschwinden des in eckigen Klammern in Gl. (3.13) stehenden Ausdrucks und andererseits ermöglicht sie die Wahl jedes beliebigen Wertes von π_i .

Denken wir die Gl. (3.17) nach $\dot{n}_i$ aufgelöst, dann erhalten wir die Differential-Gleichungen der Gefällsfunktionen /20/.

$$\dot{n}_i(\text{extr.})/q = j_i, \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.18)$$

Die Integralkurven dieser Gefällsfunktionen stellen diejenigen Kurven dar, längs derer das Linienintegral Gl. (3.10) einen extremalen Wert annimmt. Die Größen j_i , die zunächst als Integrationskonstante eingeführt werden, identifizieren wir als die Ströme. Nach Gl. (3.16) und (3.17) können diese auch als Funktionen der Konstanten π_i aufgefaßt werden, deren Werte noch von der Lagekoordinate x der Streifen dx abhängen. Betrachten wir also $\pi_i(x)$ als Scharparameter der oben erwähnten Extremalenschar, können wir durch Anwendung des Unabhängigkeitssatzes die Ortsvariation durchführen.

3.6 Hilbert'sches Unabhängigkeitsintegral

Mittels des Hilbert'schen Unabhängigkeitssatzes ist es möglich, das vom Weg abhängige Lagrange'sche Linienintegral

dA in ein vom Weg unabhängiges Integral zu verwandeln und auf diese Weise die Arbeit im Streifen dx durch eine Potentialfunktion auszudrücken /20/.

In Gl. (3.10) ist dA gegeben durch das Integral $\int dL dt$. Dieses Linienintegral hängt ab von der Wahl der Funktionen $n_i(t)$ und der Variablen t.

Mit Hilfe der Ungleichung

$$\int_0^{\Delta t} dL(\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots, \bar{n}_L) dt = \int_0^{\Delta t} [dL(j_1, j_2, \dots, j_L) + \sum_{i=1}^{N,L} (\dot{n}_i - q j_i) \pi_i q dx] dt \quad (3.19)$$

kann die Hamilton'sche Gleichung auf der rechten Seite in Beziehung gebracht werden mit der Lagrange'schen Gleichung $dL(\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dots, \dot{n}_L)$. Für diesen Zweck wurden die Größen $\pi_i q dx = dL_{\dot{n}_i}$ als kanonische Variablen eingeführt (s. Gl. 3.15).

In dem Linienintegral ist der Zustand eines Teilchens gegeben durch die beiden Koordinaten t, n_i und die Steigung $\dot{n}_i$ in diesem Punkt.

In der Hamilton'schen Darstellungsweise wird der Zustand eines Teilchens durch die drei Koordinaten t, n_i und π_i dargestellt.

Das Integral auf der rechten Seite der Gl. (3.19) ist unabhängig von der Wahl der Funktion $n_i(t)$ der Variablen t.

Es stellt das Hilbert'sche Unabhängigkeitsintegral dar /22/. Das Gleichheitszeichen ist gültig, wenn die Integration des auf der linken Seite stehenden Ausdrucks über die Extremalkurven $\bar{n}_i$ der Differentialgleichung (3.18) durchgeführt wird, worauf wir uns im folgenden beschränken wollen.

Ersetzen wir dL in Gl. (3.19) durch die Transformierte dL^* und berücksichtigen Gl. (3.16), erhalten wir

$$\int_0^{\mathcal{A}t} dL^*(\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots, \bar{n}_L) dt = \int_0^{\mathcal{A}t} [dL(j_1, j_2, \dots, j_L) - \sum_{i=1}^{N,L} q j_i \pi_i q dx] dt \quad (3.20)$$

Da dL ein homogenes Polynom zweiten Grades ist, folgt mit Hilfe des Euler'schen Satzes

$$dL = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N,L} \dot{n}_i dL_{\dot{n}_i} \quad (3.21)$$

Ersetzen wir die rechts stehende Summe in Gl. (3.16) durch Gl. (3.21) und berücksichtigen Gl. (3.15), erhalten wir

$$dL^* = - dL \quad (3.22)$$

Ersetzen wir weiterhin dL durch Gl. (3.21) und führen die kanonischen Variablen für dL_{n_1} ein, geht Gl. (3.20) über in

$$\int_0^{\mathcal{A}t} dL^* dt = \int_0^{\mathcal{A}t} \sum_{i=1}^{N,L} q j_i (q \pi_i / 2) dx dt \quad (3.23)$$

3.7 Die Ortsvariation

Die Konstanten π_i in Gl. (3.23) nehmen in verschiedenen Streifen dx verschiedene Werte an. Daher ist es zweckmäßig, die Konstante π_i als Funktionen der Lage x des Streifens dx aufzufassen. Führen wir in Gl. (3.23) die Ortsfunktion $\pi_i(x)$ ein und integrieren über x , erhalten wir unter Beachtung von (Gl. 3.10) und (Gl. 3.22)

$$\int_0^{\mathcal{A}t} \int_0^{\mathcal{A}x} dL dt = \sum_{i=1}^{N,L} \int_0^{\mathcal{A}t} q j_i dt \int_0^{\mathcal{A}x} (q \pi_i(x) / 2) dx \quad (3.24)$$

Die Frage ist jetzt, wie die Funktionen $\pi_i(x)$ beschaffen sein müssen, damit das Integral Gl. (3.24) ein Extremum annimmt. Das wird realisiert, wenn wir die Funktionen $\pi_i(x)$ als Gradienten irgendwelcher Ortsfunktionen $\mu_i(x)$ auffassen und aus Dimensionsgründen setzen

$$q \pi_i(x) / 2 = -\text{grad } \mu_i(x), \quad (i = 1, 2, \dots, N, L) \quad (3.25)$$

Setzen wir Gl. (3.25) in Gl. (3.24) ein, so erhalten wir nach Durchführung der Integration unter Beachtung von Gl. (3.15) und (3.18) die gesamte Transportarbeit A

$$A = - \sum_{i=1}^{N,L} n_i \mu_i \quad (3.26)$$

3.8 Die Kräftebedingung

Die Funktionen $\pi_i(x)$, die aus den Integrationskonstanten hervorgegangen sind, sind mathematischen Ursprungs. Demnach besteht die weitere Aufgabe darin, ihren physikalischen Sinn zu interpretieren. Zum besseren Verständnis bringen wir zunächst das bekannteste Beispiel aus der Hamilton-Jakobischen Integrationstheorie.

Bei der Berechnung des Bahnumlaufes eines Planeten tritt als Integrationskonstante die Größe H auf, die Hamilton'sche Funktion genannt wird. Physikalisch wird diese als Gesamtenergie E gedeutet. Die doppelte Bezeichnung H und E ist aus logischen Gründen beibehalten worden.

In unserem Fall sind die Größen $\pi_i(x)$ von der Dimension einer Kraft pro Mol. Demgemäß werden den mathematischen Größen $\pi_i(x)$ die chemischen bzw. bei geladenen Teilchen die elektrochemischen Potentiale gemäß Gl. (3.25) zugeordnet. Frei verfügbar ist beim elektrochemischen Potential nämlich

nur der eigentliche chemische Anteil. Das elektrische Potential stellt beim Fehlen eines geschlossenen Stromkreises ($I=0$) eine Reaktionskraft dar. Nach Gyarmati /16/ stellt die Bedingung

$$\sum e j_i = 0 \quad (3.27)$$

einen Zwang dar. In der deutschen Literatur hat sich dafür das Wort Zwangskraft eingebürgert. Mit dieser ist im vorliegenden Falle, das sich infolge des Zwangs (Gl. 3.27) ausbildende elektrische Potential ϕ gemeint.

Die Notwendigkeit der Einführung des elektrochemischen Potentials, das eine Kombination einer unabhängigen Größe ($\text{grad} \mu_i$) und einer abhängigen Größe ($\text{grad} \phi$) darstellt, folgt aus der Randbedingung

$$\bar{\mu}_i^M = \bar{\mu}_i^L \quad (3.28)$$

nach welcher das elektrochemische Potential stetig durch die Grenzfläche Membran-Lösung hindurchtritt. Gl. (3.28) stellt damit eine fundamentale Forderung der Theorie der Extremalenfelder dar, die insbesondere aus der Erdmann-Weierstrass'schen Eckenbedingung folgt.

Eine weitere wichtige Zwangskraft ergibt sich aus der Bedingung

$$j_F = 0 \quad (3.29)$$

d.h. aus der Tatsache, daß wohl ein Festion vorhanden ist, aber dessen Strom verschwindet.

Eine weitere physikalische Bedingung ergibt sich aus der Forderung, daß in einem abgeschlossenen System die Summe aller Kräfte einschließlich der Zwangskräfte verschwinden muß. Diesem Satz müssen wir spezifische Kräfte zugrunde legen. Er wird im folgenden angewandt werden.

3.9 Die Extremalen im freien System

Vernachlässigen wir den Zwang (3.29), so liegt ein freies System vor, wie es bei einer Lösung realisiert ist. Durch Anwendung der Euler'schen Operation (Gl. 3.17) auf den Integranden dL in Gl. (3.10) erhalten wir unter Berücksichtigung von Gl. (3.16) das Gleichungssystem

$$R_i(j_i - j_L \frac{c_i}{c_L}) = c_i q \pi_i / 2 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.30)$$

$$-\sum_{i=1}^N R_i(j_i - j_L \frac{c_i}{c_L}) = c_L q \pi_L / 2 \quad (3.31)$$

Beachten wir, daß der links stehende Ausdruck in Gl. (3.31) die negative Summe des in Gl. (3.30) links stehenden Gliedes ist,

so folgt nach der Addition von (3.30) und (3.31)

$$\sum_{i=1}^{N,L} c_i q_{\pi_i/2} = 0 \quad (3.32)$$

Die in Gleichung (3.32) auftretenden Summanden stellen spezifische Kräfte dar und damit der gesamte Summenausdruck die in Abschnitt (3.8) erwähnte Kräftebedingung. Wegen der linearen Abhängigkeit von Gl. (3.30) und (3.31) können wir für j_L jeden beliebigen Wert wählen, oder j_L ist unbestimmt.

Lösen wir Gl. (3.31) nach j_L auf und setzen den so gewonnenen Ausdruck in Gl. (3.30) ein, erhalten wir

$$\begin{aligned} -c_1 \sum_{i=1}^N R_i c_i [(R_1^2 - R_1 \sum_{i=1}^N R_i c_i / c_1) j_1 + R_1 R_2 j_2 + R_1 R_3 j_3 + \dots + R_1 R_N j_N] &= K_1 \\ -c_2 \sum_{i=1}^N R_i c_i [R_2 R_1 j_1 + (R_2^2 - R_2 \sum_{i=1}^N R_i c_i / c_2) j_2 + R_2 R_3 j_3 + \dots + R_2 R_N j_N] &= K_2 \\ \vdots & \\ -c_N \sum_{i=1}^N R_i c_i [R_N R_1 j_1 + R_N R_2 j_2 + R_N R_3 j_3 + \dots + (R_N^2 - R_N \sum_{i=1}^N R_i c_i / c_N) j_N] &= K_N \end{aligned} \quad (3.33)$$

In einem System, das frei von jeglichen Zwangskräften ist, sind die Kräftekonstanten K_i gegeben durch

$$K_i = c_i q \pi_i / 2 + R_i c_i c_L q \pi_L / 2 \sum_{i=1}^N R_i c_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.34)$$

Die Determinante der Gleichung (3.33) ist gleich Null. Das bedeutet, daß die Ströme j_i voneinander linear abhängig sind.

3.10 Die Weierstrass'sche Methode der Homogenisierung

Die osmotischen Systeme, in denen es keine Gradienten der chemischen Potentiale der Teilchen i gibt, jedoch Teilchenströme j_i auftreten, werden nach Dickel /12/ als Entartete Systeme bezeichnet. Ein solcher Fall ist die isotone Osmose. Bei der isotonen Osmose enthält die Kraftkonstante π_L keinen Gradienten des chemischen Potentials des Wassers. Um hier die treibende Kraft zu finden, wenden wir eine auf Weierstrass zurückgehende Methode an. Wir gehen davon aus, daß die Lagrange-Funktion dL in Gl. (3.10) eine Summe über N Glieder darstellt, wobei jedes Glied den Strom des Teilchens i , bezogen auf das Lösungsmittel L , enthält. Danach stellt das Lösungsmittel das Bezugssystem dar. In der Membranphase, wo neben den N Ionenströmen auch ein Lösungsmittelstrom auftritt, müssen wir zunächst alle $N+1$ Ströme als gleichberechtigt auffassen.

Zu einem dazu geeigneten Gleichungssystem kommen wir, wenn wir auf den Integranden dL in Gl. (3.10) den Euler'schen

Satz über homogene Funktionen anwenden. Wir erhalten

$$dL = \frac{1}{2} \dot{n}_L dL_{n_L} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{n}_i dL_{n_i} \quad (3.35)$$

Linkerhand stehen jetzt die N Bewegungsgleichungen der N Ionenströme relativ zum Wasser, rechterhand die N+1 gleichberechtigten Stromgleichungen für die Ionen und das Lösungsmittel.

Um jetzt die Variation des Wasserstroms durchführen zu können, müssen wir die Randbedingungen für die Ionenströme festlegen. Das geschieht durch Einführung der kanonischen Variablen gemäß Gl. (3.15) im Summenausdruck, wodurch die Randwerte an den Begrenzungen der Membran festgelegt werden. Anstelle von Gl. (3.35) schreiben wir also

$$dR = \frac{1}{2} \dot{n}_L dL_{n_L} + \frac{1}{2} \sum_i \dot{n}_i q_i \pi_i dx \quad (3.36)$$

Wir gelangen jetzt zu einer Routh'schen Funktion, die bezüglich des Wasserstroms eine Lagrange'sche und bezüglich der Ionenströme eine Hamilton'sche Funktion darstellt. Die Eulersche Operation $dR_{n_L} = 0$ liefert jetzt

$$dL_{n_L} + \dot{n}_L dL_{n_L} \dot{n}_L = 0 \quad (3.37)$$

Sie gewährleistet das Verschwinden des Ausdrucks in Klammern und des Integranden in Gl. (3.13).

Differenzieren wir Gl. (3.21) nach $\dot{n}_L$, so erhalten wir

$$dL_{\dot{n}_L} = \dot{n}_L dL_{\dot{n}_L \dot{n}_L} + \sum_{i=1}^N \dot{n}_i dL_{\dot{n}_i \dot{n}_L} \quad (3.38)$$

Ersetzen wir $dL_{\dot{n}_L}$ in Gl. (3.37) durch Gl. (3.38), so folgt

$$2\dot{n}_L dL_{\dot{n}_L \dot{n}_L} + \sum_{i=1}^N \dot{n}_i dL_{\dot{n}_i \dot{n}_L} = 0 \quad (3.39)$$

Das ist die Weierstrass'sche Formel für den Wasserstrom

Lösen wir Gl. (3.39) nach $\dot{n}_L$ auf und ersetzen dL durch die Gl. (3.10), erhalten wir nach Durchführung der Differenziation für die Extremale j_L

$$j_L = c_L \sum_{i=1}^N R_i j_i / 2 \sum_{i=1}^N R_i c_i \quad (3.40)$$

Die Gl. (3.37) stellt eine spezielle Lösung dar, in welcher kein Gradient des chemischen Potentials des Lösungsmittels bzw. kein Druckgradient berücksichtigt wird. Einen solchen können wir aber ohne weiteres dem Summenausdruck in Gl. (3.36) hinzufügen. Anstelle von Gl. (3.37) erhalten wir jetzt

$$dL_{\dot{n}_L} + \dot{n}_L dL_{\dot{n}_L \dot{n}_L} = \pi_L q dx \quad (3.41)$$

wobei π_L die kanonische Variable des Wasserstroms darstellt.

Ersetzen wir dL_{n_L} in Gl. (3.41) durch Gl. (3.38) und führen die Differentiation durch, so erhalten wir

$$j_L = c_L \left(\sum_{i=1}^N R_i j_i + c_L q \right) / 2 \sum_{i=1}^N R_i c_i \quad (3.42)$$

Die Reaktionskraft π_L^r ist nach Dickel /12/ für den Fall der isotonen Osmose definiert als

$$\pi_L^r q = - \sum_{i=1}^N R_i j_i / c_L \quad (3.43)$$

Addieren wir Gl. (3.42) und (3.43), so folgt

$$\sum_{i=1}^N R_i \left(j_L \frac{c_i}{c_L} - j_i \right) = c_L (\pi_L^c + \pi_L^r) q / 2 \quad (3.44)$$

Dies ist jetzt die allgemeine Gleichung für die nichtisotone Osmose.

Ersetzen wir π_L^r in Gl. (3.44) durch Gl. (3.43), erhalten wir nach dem Vergleich mit Gl. (3.25)

$$\sum_{i=1}^N R_i \left(j_L \frac{c_i}{c_L} - \alpha_i j_i \right) = c_L \pi_L q / 2 = -c_L \text{grad} \mu_L \quad (3.45)$$

wobei der Faktor $\alpha = \frac{1}{2}$ für die Fest- und Gegenionen und $\alpha = 1$ für die Donnanionen ist.

Wenn in der Membran keine Gradienten der chemischen Potentiale der Ionen vorhanden sind, jedoch Ionenströme, die von dem Wasserstrom resultieren, auftreten, dann führt die oben angewendete Methode zu der Weierstrass'schen Formel

$$\dot{n}_i \text{ d } L_{n_i n_i} = - \frac{1}{2} \dot{n}_L \text{ d } L_{n_L n_i} \quad (3.46)$$

Analog zu Gl. (3.43) führen wir jetzt die "Reaktionskraft"

$$\pi_i^r q = - R_i j_L / c_L \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.47)$$

ein.

Im allgemeinen führt - wenn die Gradienten des chemischen Potentials der Kräftekonstante π_i^C zugeordnet werden - die Bedingung $\text{d } R_{n_i} = \pi_i^C \text{ d } x$ zu

$$R_i (j_i - j_{L \frac{c_i}{c_L}}) = c_i (\pi_i^C + \pi_i^r) q / 2 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (3.48)$$

Ersetzen wir π_i^r in (3.48) durch Gl. (3.47), erhalten wir nach dem Vergleich mit Gl. (3.25)

$$R_i (j_i - \alpha_i j_L \frac{c_i}{c_L}) = c_i \pi_i^C q / 2 = c_i \text{ grad } \mu_i \quad (3.49)$$

wobei der Faktor $\alpha = \frac{1}{2}$ für die Fest- und Gegenionen und $\alpha = 1$ für die Donnanionen ist.

4. KOMBINIERTE SYSTEME UND DONNANGLEICHGEWICHTE

In der Membranphase sind zwei Ionenarten vorhanden, die sich im physikalischen Verhalten unterscheiden, nämlich Donnan- oder freie Ionen und Festionen mit den zugeordneten Gegenionen. Zu dieser Beschreibung benötigen wir zwei verschiedene Bezugssysteme und wir sprechen von kombinierten Systemen.

Da es zweckmäßig ist, alle in der Membran ablaufenden Vorgänge auf die äußeren Konzentrationen zu beziehen, wollen wir zuerst das Gleichgewicht Membran-Lösung, wie es sich an der Kationenaustauschermembran einstellt, herleiten. Dieses Gleichgewicht wollen wir für die Aufstellung von Stromgleichungen bei der anomalen Osmose im folgenden Abschnitt heranziehen.

4.1 Das Donnan-Gleichgewicht

Wegen der Elektroneutralität kann ein einzelner Elektrolyt nur gemeinsam mit Anionen durch die Membran treten. Diese Anionen treten aufgrund der Gleichheit der elektrochemischen Potentiale in die Membran ein.

Die quantitative Theorie für solche Membrangleichgewichte hatte F.G. Donnan /23/ aufgestellt, deshalb wurden sie Donnan-Gleichgewichte und die dabei auftretenden Potential-

unterschiede Donnan-Potentiale genannt.

Ein solches Beispiel ist in Abb. (4.1) gegeben, in dem die Membran mit den Festionen R^- mit einer KCl-Lösung im Gleichgewicht steht. Im Gleichgewicht sind die elektrochemischen Potentiale der Ionen und das chemische Potential des Wassers in beiden Phasen gleich.

$$\bar{\mu}_{K^+} = \bar{\mu}'_{K^+} \quad (4.1)$$

$$\bar{\mu}_{Cl^-} = \bar{\mu}'_{Cl^-} \quad (4.2)$$

$$\mu_{H_2O} = \mu'_{H_2O} \quad (4.3)$$

Setzen wir in Gleichung (4.1) die Ausdrücke für die elektrochemischen Potentiale $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$ ein, wobei F die Faraday Konstante, z_i die Ladungszahl einschließlich Vorzeichen und ϕ das Galvani Potential bedeutet, erhalten wir

$$\mu_{K^+} + F \phi = \mu'_{K^+} + F \phi' \quad (4.4)$$

Das chemische Potential μ_i ist gegeben durch $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$. Damit geht Gleichung (4.4) über in

$$\ln \frac{a_{K^+}}{a'_{K^+}} = \frac{F \Delta \phi}{RT} \quad (4.5)$$

Gleichung (4.2) läßt sich analog entwickeln und wir erhalten für das Verhältnis der Aktivitäten der Chlorionen in beiden

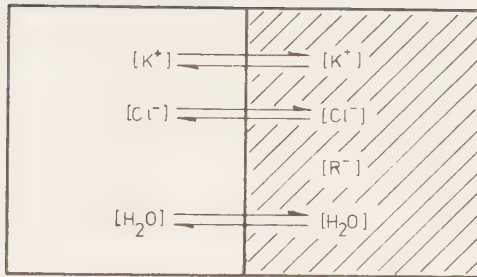


Abb. 4.1 Ein Beispiel der Donnangleichgewichte mit KCl als gelöster Stoff und R^- als Festion

Phasen

$$\ln \frac{a_{Cl^-}}{a'_{Cl^-}} = - \frac{F\phi}{RT} \quad (4.6)$$

Durch Addition von (4.5) und (4.6) erhalten wir

$$\ln \frac{a_{K^+} a_{Cl^-}}{a'_{K^+} a'_{Cl^-}} = 0 \quad (4.7)$$

oder

$$a_{K^+} a_{Cl^-} = a'_{K^+} a'_{Cl^-} \quad (4.8)$$

Diese Verteilung stellt nichts anderes dar als die Konstanz des Ionenproduktes in den beiden Phasen, also eine spezielle Form des allgemein bekannten Massenwirkungsgesetzes.

Gehen wir von den Aktivitäten zu Konzentrationen über und beachten, daß die Konzentration der K-Ionen in der Membran gleich ist der Summe der Konzentrationen der Fest- und Donnan-Ionen, dann schreibt sich Gleichung (4.8)

$$\gamma^2 c^2 = \gamma'^2 (c_F + c_D) c_D \quad (4.9)$$

wobei γ und γ' die Aktivitätskoeffizienten in beiden Phasen bedeuten. Lösen wir Gleichung (4.9) nach c_D auf, erhalten wir

$$c_D = \sqrt{\frac{\gamma^2}{\gamma'^2} c^2 + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2} - \frac{c_F}{2} \quad (4.10)$$

Diese Formel drückt die Abhängigkeit der Donnanionen-konzentration im Ionenaustauscher von der Aussenkonzentration c und der Festionenkonzentration c_F aus.

Einige so berechnete Konzentrationen der Donnanionen in den von uns verwendeten Ionenaustauschermembranen (s. Abschnitt 6.3) sind zusammen mit den experimentell ermittelten Werten in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde stets angenommen, daß die in Gl. (4.10) auftretenden

Verhältnisse der mittleren Aktivitätskoeffizienten in beiden Phasen gleich Eins sind.

Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Membranphase sind im allgemeinen nicht bekannt. Einige wenige Werte von γ' für das System NaCl in einem Polystyrenekationenaustauscher hatten G.E. Boyd und K. Bunzl /24/ angegeben. Diese Werte wurden ermittelt durch Messungen der sogenannten Donnanverteilungskoeffizienten λ , definiert durch

$$\lambda = \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^+}'} = \frac{a_{\text{Cl}^-}'}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (4.11)$$

unter der Annahme der Gültigkeit der Donnangleichgewichte.

Trotz Vernachlässigung des Quellungsdruckes dürfte die Richtigkeit der Ergebnisse nicht in Frage stehen. Das geht aus dem funktionellen Verlauf von den angegebenen γ'_{NaCl} - Werten gegenüber γ_{NaCl} in der freien Lösung hervor, der recht realistisch erscheint. Das in Gl. (4.10) auftretende Verhältnis $\frac{\gamma^2}{\gamma'^2}$ ist für die Berechnung der Donnanionenkonzentration, insbesondere bei niedrigen Außenkonzentrationen sehr wichtig. Aus diesem Grund haben wir die Werte von γ' und γ als Funktion der Außenkonzentration in Abb. 4.2 aufgetragen. Für γ_{NaCl} wurden Literaturwerte genommen (s. Abschnitt 5.11).

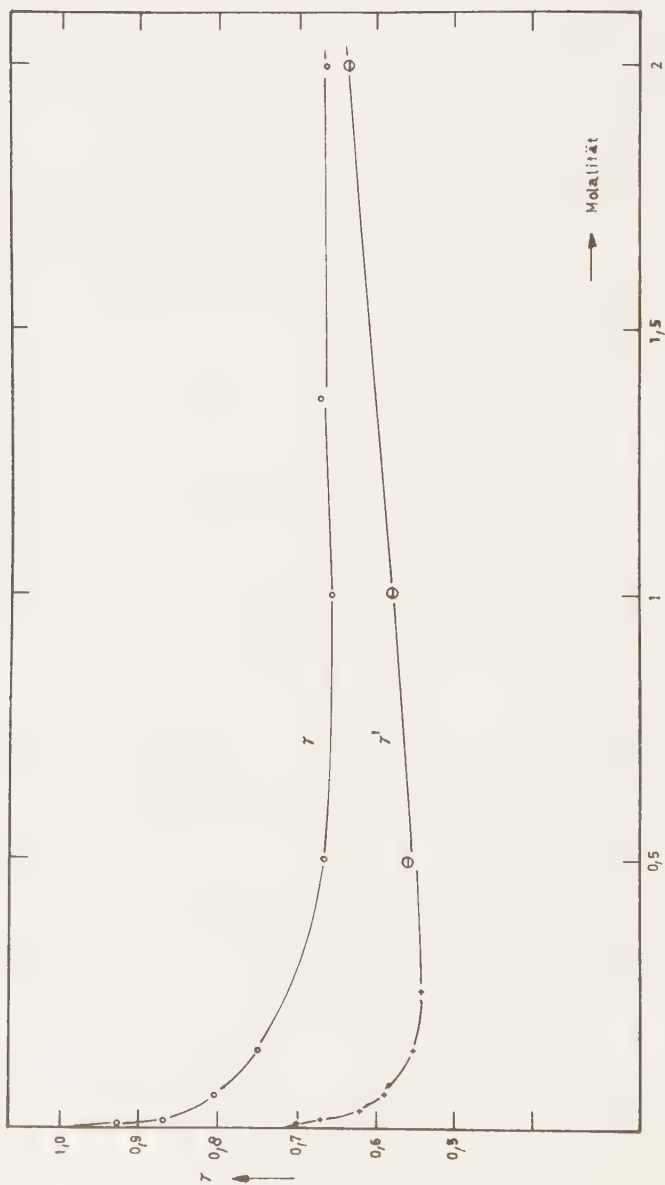


Abb. 4.2 Mittlere Aktivitätskoeffizienten in Lösung γ und im Kationenaustauscher γ' für NaCl

Θ Berechnet nach Gl. (4.9) aus gemessenen c_F und c_D -Werten Tabelle 4.1

Tabelle 4.1

	$c \left[\frac{\text{Mol}}{\text{lH}_2\text{O}} \right]$	$c_F \left[\frac{\text{Mol}}{\text{lH}_2\text{O}} \right]$	$c_D \left[\frac{\text{Mol}}{\text{lH}_2\text{O}} \right]$	
			Gemessen	Berechnet
KCl	0.1	4.9210	0.0587	0.015
	0.5	5.2050	0.1131	0.048
	1.0	7.3360	0.1780	0.1321
	1.5	7.1215	0.3405	0.3030
	2.0	6.6137	0.5701	0.5578
NaCl	0.1	4.2735	0.0220	0.023
	0.5	5.8479	0.0860	0.0425
	1.0	6.6359	0.2078	0.1475
	2.0	6.5210	0.5900	0.5645
	3.0	5.8120	0.9500	0.9426

4.2 Stromgleichungen bei der monären nichtisotonen Osmose

Während die Donnanionen in der Membran frei verteilt sind, sind die Festionen bestimmten Zwangskräften unterworfen. Auf das Festion F wirkt die Zwangskraft π_F^M , die die Ionen an das Membrangerüst bindet. Dadurch werden auch die den Festionen zugeordneten Gegenionen in ihrer Verteilung eingeschränkt.

Im folgenden wollen wir uns auf einen 1-1 wertigen Elektrolyten beschränken, also auf ein monäres, osmotisches System, in dem auch die Differenzen der chemischen Potentiale sowie hydrostatische Druckdifferenzen in beiden Phasen berücksichtigt werden.

Die Stromgleichungen für die Festionen F und die Gegenionen K sind in diesem Fall gemäß Gl. (3.49) gegeben durch

$$R_K j_K - R_K c_K j_L / 2 c_L = -c_K \text{grad}(\mu_K^M + V_K P) - c_K z_K F \text{grad} \phi \quad (4.12)$$

$$R_F j_F - R_F c_F j_L / 2 c_L = -c_F \text{grad}(\mu_F + V_F P) - c_F z_F F \text{grad} \phi \quad (4.13)$$

$$- R_F j_F = c_F z_F F \text{grad} \phi^Z \quad (4.14)$$

(μ_i^M = chemisches Potential des Teilchens i in der Membranphase, z_i = Ladungszahl einschließlich Vorzeichen, F = Faraday Konstante, ϕ = elektrisches Potential, V_i = Molvolumen und P = hydrostatischer Druck). Die Gleichung (4.14) stellt den Zwang dar, der den Festionenstrom j_F zum Verschwinden bringt.

Für den Strom der Donnananionen D erhalten wir gemäß Gl. (3.49)

$$R_D j_D - R_D c_D j_L / c_L = -c_D \text{grad}(\mu_D^M + V_D P) - c_D z_D F \text{grad} \phi \quad (4.15)$$

Für den gesamten Lösungsmittelstrom erhalten wir nach Gl. (3.45)

$$-\frac{R_K}{2} j_K - R_D j_D + \sum_{K,D,F} R_i c_i j_L / c_L = -c_L \text{grad}(\mu_L^M + V_L P) \quad (4.16)$$

wobei μ_L^M das chemische Potential des Lösungsmittels in der Membranphase bedeutet.

Die Konzentration der Ionen in einer Lösung (niedrige Konzentration) ist gegenüber der Konzentration des Lösungsmittels sehr klein, daher können wir die Abhängigkeit der chemischen Potentiale der Ionen von der Druckgradienten in Gl. (4.12) und (4.15) vernachlässigen und erhalten

$$R_K j_K / c_K - R_K j_L / 2 c_L = -\text{grad} \mu_K^M - F \text{grad} \phi \quad (4.17)$$

$$R_D j_D / c_D - R_D j_L / c_L = -\text{grad} \mu_D^M + F \text{grad} \phi \quad (4.18)$$

Durch Addition der Gl. (4.17) und (4.18) und unter Beachtung, daß der Kationenstrom j_K gleich dem Anionenstrom j_D ($j_K = j_D = j$) ist, erhalten wir

$$\left(\frac{R_K}{c_K} + \frac{R_D}{c_D} \right) j - \frac{j_L}{c_L} \left(\frac{R_K}{2} + R_D \right) = -\text{grad} \mu_{KD}^M = -RT \text{grad} \ln \frac{a_K^M}{a_D^M} \quad (4.19)$$

Wegen des Donnan-Gleichgewichtes (s. Gl. (4.8)) ist

$$\frac{a_K^M}{a_D^M} \text{ gleich } \frac{a_K^M}{a_A^M} \text{ in der Außenlösung } (a_K^M a_D^M = a_K^M a_A^M = a^2)$$

und wir erhalten anstelle von Gl. (4.19)

$$\left(\frac{R_K}{c_K} + \frac{R_D}{c_D} \right) j - \frac{j_L}{c_L} \left(\frac{R_K}{2} + R_D \right) = - \frac{2RT}{a} \text{grad } a \quad (4.20)$$

Entsprechend schreiben wir für den Lösungsmittelstrom

Gl. (4.16)

$$-\left(\frac{R_K}{2} + R_D \right) j + \sum_{K,D,F} R_i c_i j_L / c_L = -c_L \text{grad} \mu_L^M - \text{grad } P \quad (4.21)$$

Den Gradienten des chemischen Potentials des Lösungsmittels in der Membran ($\text{grad}\mu_L^M$) in Gl. (4.21) wollen wir zweckmäßigerweise ausdrücken durch den Gradienten des chemischen Potentials des Elektrolyten in der Membran und diesen wiederum durch das bekannte Potential in der Außenlösung wie folgt.

Für einen einwertigen Elektrolyten ist $\text{grad}\mu_L^M$ nach Gibbs-Duhem gegeben durch

$$-c_L d\mu_L^M = c_F d\mu_F + c_{FK} d\mu_{FK} + c_D d\mu_D + c_{DK} d\mu_{DK} \quad (4.22)$$

($c_F = c_{FK}$ = Konzentration der Fest- bzw. Gegenionen, $c_D = c_{DK}$ = Konzentration der Donnanionen).

Gehen wir von den Potentialen zu den Aktivitäten über, so erhalten wir

$$-c_L d\ln a_L^M = c_F d\ln a_F + c_F d\ln a_{FK} + c_D d\ln a_D + c_D d\ln a_{DK} \quad (4.23)$$

oder

$$-c_L d\ln a_L^M = c_F d\ln a_F a_{FK} + c_D d\ln a_D a_{DK} \quad (4.24)$$

Die chemische Aktivität der Fest- und Gegenionen in einer homogenen Membran ist in Bezug auf die Lagekoordinate konstant und somit $d\ln a_F a_{FK} = 0$. Gl. (4.24) wird dann

$$-c_L d\ln a_L^M = c_D d\ln a_D a_{DK} = c_D d\ln a_D^2 \quad (4.25)$$

Den rechts stehenden Ausdruck formen wir um, wie folgt.

$$c_D d \ln a_D^2 = 2c_D \frac{da_D}{a_D} = \frac{2c_D (\gamma_D dc_D + c_D d\gamma_D)}{c_D \gamma} = 2dc_D + c_D d \ln \gamma_D \quad (4.26)$$

Die Änderung des Aktivitätskoeffizienten γ_D ist mit Änderung der Konzentration in verdünnten Lösungen sehr klein und kann vernachlässigt werden. Die Konzentration der Donnanionen ist nach Gl. (4.10) gegeben durch

$$c_D = \sqrt{\frac{a^2}{\gamma^2} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2} - \frac{c_F}{2}$$

Die örtliche Ableitung dc_D ist

$$dc_D = \frac{\frac{ada}{\gamma^2}}{\sqrt{\frac{a^2}{\gamma^2} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}} \quad (4.27)$$

Damit geht Gl. (4.25) über in

$$-c_L du_L^M = \frac{2 RT \frac{ada}{\gamma^2}}{\sqrt{\frac{a^2}{\gamma^2} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}} \quad (4.28)$$

Setzen wir Gl. (4.28) in Gl. (4.21) ein, erhalten wir

$$-\left(\frac{R_K}{2} + R_D\right)j + \sum_{K,D,F} R_i c_i j_L / c_L = \frac{RT \frac{da^2}{f^2}}{\sqrt{\frac{a^2}{f^2} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}} - \text{grad } P \quad (4.29)$$

Die Gleichungen (4.20) und (4.29) drücken die Ionenströme j bzw. den Lösungsmittelstrom j_L als Funktionen der Gradienten der chemischen Potentiale in Außenlösungen aus. Wie daraus ersichtlich ist, gehorchen diese Onsagers reziproker Relation.

Die dabei auftretenden Reibungskoeffizienten R_K und R_D sowie der Aktivitätskoeffizient des Elektrolytes in der Membranphase γ' , können durch gesonderte Experimente bestimmt werden (s. Abschnitt 4.1 und 5.).

4.3 Scheinbarer osmotischer Druck

Wir fragen nach der hydrostatischen Druckdifferenz dP , die in einem osmotischen System mit einer Ionenaustauschmembran zu einem Verschwinden des Lösungsmittelstroms führt.

Die Berechnung des scheinbaren osmotischen Druckes wollen wir am Beispiel eines einwertigen Elektrolyten durchführen. In diesem Fall gilt Gl. (4.20) für den Ionenstrom j und Gl. (4.29) für den Lösungsmittelstrom j_L .

Die Gleichungen (4.20) und (4.29) beinhalten zwei Unbekannte j und j_L . Wir lösen diese mit Hilfe der Regel von Cramer auf und erhalten für den Lösungsmittelstrom j_L

$$j_L D = \left(\frac{R_K}{2} + R_D\right) \frac{2 RT}{a} da + \left(\frac{R_K}{c_K} + \frac{R_D}{c_D}\right) \frac{RT \frac{da^2}{f^2}}{\sqrt{\frac{a^2}{f^2} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}} - \left(\frac{R_K}{c_K} + \frac{R_D}{c_D}\right) dp \quad (4.30)$$

wobei D die Hauptdeterminante des Gleichungssystems bedeutet.

Wir setzen in Gl. (4.30) $j_L = 0$, lösen diese nach dP auf und erhalten

$$-\frac{(R_K/2 + R_D) 2 RT da}{a \left(\frac{R_K}{c_K} + \frac{R_D}{c_D} \right)} + \frac{RT \frac{da^2}{\sqrt[3]{2}}}{\sqrt{\frac{a^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2} \right)^2}} = dP \quad (4.31)$$

Wir erweitern den Ausdruck $\left(\frac{R_K}{c_K} + \frac{R_D}{c_D} \right)$ zu $\left(\frac{R_K c_D}{c_K c_D} + \frac{R_D c_K}{c_D c_K} \right)$.

Wegen des Donnangleichgewichtes (s. Gl. (4.9)) gilt

$c_K c_D = a^2 / \sqrt[3]{2}$. Damit erhalten wir nach Umformen der Gl. (4.31)

$$-\frac{(R_K/2 + R_D) RT 2 \frac{ada}{\sqrt[3]{2}}}{R_K c_D + R_D c_K} + \frac{RT \frac{da^2}{\sqrt[3]{2}}}{\sqrt{\frac{a^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2} \right)^2}} = dP \quad (4.32)$$

Ersetzen wir c_D in Gl. (4.32) durch Gl. (4.10), c_K durch $c_F + c_D$ und beachten, daß $da^2 = 2 ada$ ist, so erhalten wir nach Integration

$$P = 2 RT \int_{a_1}^{a_2} \frac{\frac{a}{\sqrt[3]{2}} da}{\sqrt{\frac{a^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2} \right)^2}} - \frac{\frac{R_K}{2} + R_D}{R_K + R_D} \frac{2 RT}{\sqrt[3]{2}} \int_{a_1}^{a_2} \frac{a da}{\sqrt{\frac{a^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2} \right)^2 + \frac{c_F}{2} \frac{R_K - R_D}{R_K + R_D}}} \quad (4.33)$$

Das erste Integral auf der rechten Seite kann leicht gelöst

werden und ergibt

$$2 RT \int_{a_1}^{a_2} \frac{\frac{a}{\sqrt[3]{2}} da}{\sqrt{\frac{a^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}} = 2 RT \left(\sqrt{\frac{a_2^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2} - \sqrt{\frac{a_1^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2} \right) \quad (4.34)$$

Um das zweite Integral zu lösen, formen wir dieses wie folgt um

$$\frac{-k \sqrt[3]{2} RT}{\sqrt[3]{2}} \int_{a_1}^{a_2} \frac{a da}{\sqrt{\frac{a^2}{\sqrt[3]{2}} + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2} + b} \quad (4.35)$$

wobei

$$k = \frac{R_K}{R_K + R_D} + \frac{R_D}{R_K + R_D} \quad \text{und} \quad b = \frac{c_F}{2} \frac{R_K - R_D}{R_K + R_D} \quad \text{gesetzt wurde.}$$

Setzen wir $\frac{2}{\sqrt[3]{2}} \frac{a}{c_F} = z$, so ergibt sich

$$-kc_F RT \int \frac{z dz}{\sqrt{1 + z^2} + \frac{2b}{c_F}} \quad (4.36)$$

Mit Hilfe der Substitution $z = \operatorname{sh} x$ erhalten wir

$$\begin{aligned} & -kc_F RT \int \frac{\operatorname{sh} x \operatorname{ch} x dx}{\operatorname{ch} x + \frac{2b}{c_F}} = \\ & -kc_F RT \left[\operatorname{ch} x + \frac{2b}{c_F} - \frac{2b}{c_F} \ln \left(\operatorname{ch} x + \frac{2b}{c_F} \right) \right]_{a_1}^{a_2} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Setzen wir die ursprünglichen Größen in die Gl. (4.37) ein und addieren diese zu Gl. (4.34), erhalten wir die vollständige Lösung des Integrals Gl. (4.33)

$$P = \frac{R_v}{R_v + 1} RT (X_2 - X_1) + KBRT \ln \frac{X_2 + B}{X_1 + B} \quad (4.38)$$

Dabei wurden zur bequemeren Rechnung vorübergehend die Abkürzungen eingeführt

$$R_v = \frac{R_K}{R_D}, \quad X_2 = \sqrt{\frac{r^2}{j^2} c_2^2 + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}, \quad X_1 = \sqrt{\frac{r^2}{j^2} c_1^2 + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}$$

$$K = \frac{R_v + 2}{R_v + 1}, \quad B = \frac{c_F}{2} \frac{R_v - 1}{R_v + 1}$$

Der Druck P in Gl. (4.38) setzt sich aus zwei additiven Termen zusammen. Aufgrund der Definition von X_1 , X_2 , K und B folgt, daß der zweite Term ungefähr 4% des Wertes von dem ersten Term ausmacht. Im Fall, daß die Reibungskoeffizienten R_K und R_D gleich sind, ist der zweite Term wegen Definition von B gleich Null.

Physikalisch ist der Druck P aufzufassen als derjenige Druck, der angewendet werden muß, um den Lösungsmittelstrom j_L in Gl. (4.31) zu kompensieren. Dieser ist bekannt als scheinbarer osmotischer Druck. Aus der Literatur folgt, daß der schein-

bare osmotische Druck in der Größenordnung von 5% - 10% des wirklichen osmotischen Druckes Pos., (s.Gl. 1.3) liegt.

4.4 Kräftebedingung bei der monären nichtisotonen Osmose

Um die Summe aller Kräfte einschließlich der Zwangskräfte bei einem monären osmotischen System (Abschnitt 4.2) zu erhalten, formen wir die Stromgleichungen (4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16) wie folgt um.

$$R_K j_K - R_K c_K j_L / c_L = -R_K c_K j_L / 2 c_L - c_K \text{grad}(\mu_K^M + V_K P) - c_K z_K F \text{grad} \phi \quad (4.39)$$

$$R_F j_F - R_F c_F j_L / c_L = -R_F c_F j_L / 2 c_L - c_F \text{grad}(\mu_F + V_F P) - c_F z_F F \text{grad} \phi \quad (4.40)$$

$$-R_F j_F = c_F z_F F \text{grad} \phi^Z \quad (4.41)$$

$$R_D j_D - R_D c_D j_L / c_L = -c_D \text{grad}(\mu_D^M + V_D P) - c_D z_D F \text{grad} \phi \quad (4.42)$$

$$-R_K j_K - R_D j_D + \sum_{K,D,F} R_i c_i j_L / c_L = -R_K j_K / 2 - c_L \text{grad}(\mu_L^M + V_L P) \quad (4.43)$$

Addiert man die Gleichungen (4.39) bis (4.43), so verschwindet die Summe der linkerhand stehenden Ausdrücke. Damit muß auch die rechterhand stehende Summe verschwinden. Da die rechterhand stehenden Ausdrücke die Kräfte darstellen, bedeu-

tet dies, daß die Summe aller Kräfte einschließlich der Zwangskräfte verschwinden muß. Dabei muß man beachten, daß der Widerstand, den die Matrix der Membran gegen den Druckgradienten dP/dx leistet, eine weitere Zwangskraft darstellt, die ebenfalls zu den rechts stehenden Ausdrücken in o.g. Gleichungen addiert werden muß. Wir erhalten so

$$\begin{aligned}
 & -\sum c_i \text{grad} \mu_i - \sum c_i V_i \text{grad} P - \sum c_i \text{grad} \phi + c_F z_F F \text{grad} \phi^Z + \\
 & -R_K c_{KF} j_L / 2 c_L - R_F c_{FF} j_L / 2 c_L - R_K j_K / 2 + \text{grad} P = 0, \quad (4.44) \\
 & \quad (i=K, D, F, L)
 \end{aligned}$$

Nach Gibbs-Duhem-Beziehung folgt

$$-\sum c_i \text{grad} \mu_i = 0 \quad (4.45)$$

und wegen Elektroneutralitätsbedingung

$$-\sum c_i \text{grad} \phi = 0 \quad (4.46)$$

Weiterhin gilt per Definition

$$-\sum c_i V_i \text{grad} P = \text{grad} P \quad (4.47)$$

damit erhalten wir aus Gl. (4.44)

$$c_F F \text{grad} \phi^Z = -j_L \frac{c_F}{c_L} (R_K + R_F) / 2 - R_K j_K / 2 \quad (4.48)$$

Die Gl. (4.48) gibt uns den Zusammenhang zwischen der auf das Festion wirkenden Zwangskraft $c_F^Z F \text{grad} \phi^Z$ und den Lösungsmittel- und Ionenströmen an.

4.5 Stromgleichungen bei der binären isotonen Osmose

Bisher haben wir uns mit der monären, nichtisotonen Osmose beschäftigt und uns nach dem Ionen- bzw. Lösungsmitteltransport gefragt, der auftritt, wenn auf beiden Seiten der Membran reine Lösungen von einem einwertigen Elektrolyten in verschiedenen Konzentrationen vorliegen.

Im folgenden wollen wir uns mit einem Spezialfall der Osmose befassen, der auftritt, wenn wir auf beiden Seiten der osmotischen Zelle zwei verschiedene Elektrolytlösungen unter isotonen Bedingungen anbringen.

Betrachten wir dazu ein System von (1-1) wertigen Elektrolyten, z.B. HCl/LiCl in Abwesenheit eines hydrostatischen Druckgradienten, worauf wir uns beschränken wollen. In diesem System können neben dem Lösungsmittelstrom j_L zwei Kationenströme j_1 , j_2 und ein Anionenstrom j_A auftreten.

Die Gleichungen für die Ionenströme können wir gemäß Gl. (3.49) sofort aufstellen und erhalten für die Kationen der Sorte 1 die Stromgleichung

$$R_1(j_1 - c_{K_1} j_L / 2c_L) = - c_{K_1} \text{grad} \bar{\mu}_1 \quad (4.49)$$

Für das Kation 2 gilt die analoge Beziehung und wir schreiben

$$R_2(j_2 - c_{K_2} j_L / 2c_L) = -c_{K_2} \text{grad} \bar{\mu}_2 \quad (4.50)$$

Der Anionenstrom j_A ist durch die Elektroneutralitätsbedingung $j_A = j_1 + j_2$, gegeben. Daher folgt nach Gl. (3.49)

$$R_A[(j_1 + j_2) - c_A j_L / c_L] = -c_A \text{grad} \bar{\mu}_A \quad (4.51)$$

Für den Lösungsmittelstrom j_L erhalten wir gemäß Gl. (3.45)

$$R_1 j_1 / 2 + R_2 j_2 / 2 + R_A j_A - j_L \sum R_i c_i / c_L = 0 \quad (4.52)$$

Im Gegensatz zu Gl. (4.49), (4.50) und (4.51), die Strom-Potential-Relationen darstellen, ist Gl. (4.52) eine Strom-Strom-Relation. Die letztere Relation werden wir unter Abschnitt (5.3) näher **untersuchen**.

5. REIBUNGSKOEFFIZIENTEN DER IONEN IN DER MEMBRAN

Die Einführung von Reibungskoeffizienten in die Theorie der thermodynamischen Transportprozesse geht auf Nernst /25/ zurück. Sie sind ein Maß für die Kraft, die erforderlich ist, um die Partikel relativ zueinander durch die Membran zu bewegen. Diese Koeffizienten werden, wie später gezeigt wird, unabhängig und durch verschiedene Methoden bestimmt, ohne die mögliche physikalische Bedeutung dieser Koeffizienten in Betracht zu ziehen. Danach basiert die allgemeine Transporttheorie, wie sie auch dieser Arbeit zugrunde liegt, auf keinen spezifischen, kinetischen oder statistischen Modellen der Transportprozesse.

Wir wollen uns beschränken auf a) die Reibungskräfte zwischen dem Lösungsmittel und der Membran zusammen mit den daran haftenden Ionen, die wir als Polyelektrolyt auffassen und b) die Reibungskräfte zwischen dem Lösungsmittel und dem in der Membran frei beweglichen Donnaneelektrolyten.

Um die Reibungskoeffizienten explizit zu bestimmen, stehen uns zwei verschiedene Methoden zur Verfügung:

- 1) durch Messungen der Potentiale am Invarianzpunkt bei der isotonen Osmose,
- 2) durch die Messungen der hydrodynamischen Permeabilität.

Mit Hilfe der ersten Methode ist es möglich, die Reibungskoeffizienten der Ionen einzeln zu bestimmen. Mit Hilfe der zweiten Methode können wir immer nur gemeinsame Reibungskoeffizienten von Anionen und Kationen bestimmen, wie es auch beim Aktivitätskoeffizienten der Fall ist.

5.1 Methode zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten aus den Membranpotentialen am Invarianzpunkt

Als Membranpotential bezeichnet man die Potentialdifferenz, die zwischen den beiderseits an einer Membran angrenzenden Lösungen gemessen wird. Diese Membranpotentiale sind bereits früher untersucht worden.

Michaelis /28/ nahm an, daß es sich dabei um Nernst'sche Diffusionspotentiale handelt, und erhielt daraus die Werte für die Reibungskoeffizienten, die sich erheblich von den in Lösungen gefundenen Werten unterscheiden.

Theorel /27/, Meyer und Sievers /28/ studierten diese Potentiale unter Annahme, daß es sich dabei im wesentlichen um die Donnanpotentiale handelt, die dem Diffusionspotential überlagert sind.

Kretner und Dickel /29/ haben nun eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, die Donnanpotentiale sowie die Strömungspotentiale auszuschalten, um nur Diffusionspotentiale zu messen und auf diese Art die tatsächlichen Reibungskoeffizienten zu bestimmen.

Im allgemeinen setzt sich das Membranpotential aus folgenden Potentialen zusammen:

- 1) den Elektrodenpotentialen,
- 2) den Donnanpotentialen,
- 3) den Diffusionspotentialen,
- 4) den Strömungspotentialen.

Trennt eine Membran zwei HCl-Lösungen gleicher Konzentration, dann stellt man mit Cl-Elektroden keine Potentialdifferenzen fest. Ersetzt man nun auf einer Seite die HCl durch LiCl-Lösung derart, daß die beiden Lösungen isoton bleiben, entsteht infolge der Ionendiffusion ein Membranpotential, das sich in die Diffusionspotentiale und Strömungspotentiale zerlegen läßt.

Sind die Ionenströme bekannt, so ist es möglich, mittels der Nernst-Planck'schen Gleichungen die tatsächlichen Reibungskoeffizienten, wie folgt, zu gewinnen. Es gilt für die Ionenströme relativ zum Lösungsmittelstrom

$$R_i \left(j_i - \frac{c_i}{c_L} j_L \right) = - c_i \operatorname{grad} u_i - c_i z_i F \operatorname{grad} \phi. \quad (5.1)$$

(i = H, Li, Cl)

(s. dazu Gleichung (3.4) und (3.7))

Am Inversionspunkt ist $j_L = 0$. Bei isotonen Lösungen ist die einzige frei wählbare treibende Kraft der Gradient des chemischen Potentials des Li-Ionen, oder der Gradient des chemischen Potentials der H-Ionen, die miteinander über Gibbs-Duhem-Gleichung verbunden sind. Die dadurch verursachten Ionenströme erzeugen ein Diffusionspotential, das wegen $\operatorname{grad} u_{Cl} = 0$ auch die treibende Kraft der Cl-Ionen darstellt.

Integriert man Gl. (5.1) mit $j_L = 0$, über die Membran, so erhält man

$$\int R_i dx = - \frac{RT}{j_i} \int dc_i - \frac{\bar{c}_i}{j_i} \int z_i F d\phi \quad (5.2)$$

oder

$$R_i = - \frac{1}{j_i I} [RT \Delta c_i + \bar{c}_i z_i F \phi] \quad (5.3)$$

(l = Membrandicke, $\Delta c_i = c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}$ = Konzentrationsdifferenzen in der Membran, $\bar{c}_i$ = mittlere Konzentration).

Die Werte für c_i^{I} und c_i^{II} in der Membran können mit Hilfe des Donnan-Gleichgewichts (s. Gl. 4.10), aus den angrenzenden Lösungen berechnet werden. Einige von Kretner und Dickel gemessene Werte der elektrischen Potentiale in der Membran für das System LiCl/HCl, sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die Ionenströme j_i für dasselbe System sind von Hönig /13/ gemessen worden. Die aus diesen Angaben nach Gl. (5.3) berechneten Werte für die Reibungskoeffizienten R_i sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Zwischen den Reibungskoeffizienten R_i und den Ionenbeweglichkeiten u_i besteht die Beziehung

$$u_i = \frac{|z_i| F}{R_i} \quad (5.4)$$

Diese ermöglicht uns, die in der Membran gefundenen Werte für die Reibungskoeffizienten mit den für freie Lösungen geltenden Literaturwerten der Ionenbeweglichkeiten zu vergleichen. Diese sind für Li-, H- und Cl-Ionen in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Diffusionspotentiale in der Membran und in der Lösung in Abhängigkeit vom Molenbruch X_{LiCl} bei $j_L = 0$
(Spannung der reinen HCl-Lösung in Bezug auf die HCl-LiCl-Lösung)

X_{LiCl}	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
Membran	-3,8	-8,9	-15,0	-23,1	-36,2	[mV]
Lösung	-3,4	-7,7	-13,1	-20,0	-30,3	[mV]

Tabelle 5.2: Ionenbeweglichkeiten und Reibungskoeffizienten in der Membran und in wässriger Lösung

	$j_i [10^{-8} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}]$	$u_i [10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}]$		$R_i [10^9 \frac{\text{A V s}^2}{\text{Mol cm}^2}]$	
		Membran	Lösung	Membran	Lösung
H	26	3,280	36,30	0,294	0,026
Li	14	0,295	4,01	3,270	0,241
Cl	12	0,606	7,95	1,592	0,121

Tabelle 5.3: Verhältnisse der Reibungskoeffizienten in der Membran und in wässriger Lösung

	$R_{\text{H}}/R_{\text{Cl}}$	$R_{\text{Li}}/R_{\text{Cl}}$	$R_{\text{H}}/R_{\text{Li}}$	$R_{\text{Na}}/R_{\text{Cl}}$	$R_{\text{K}}/R_{\text{Cl}}$
Membran	0,18	2,05	0,09		
Lösung	0,21	1,98	0,11	0,79	0,99

Wie aus den Tabellen 5.1 und 5.3 zu entnehmen ist, sind die nach Kretner und Dickel ermittelten Werte für die Verhältnisse der Reibungskoeffizienten in der Membran in guter Über-

einstimmung mit denen in wässrigen Lösungen. Eine Abhängigkeit dieser Verhältnisse von der Konzentration der Außenlösung kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

5.2 Methode zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten aus Messungen der hydrodynamischen Permeabilität

Die hydrodynamische Permeabilität D_H ist definiert durch

$$D_H = \left(\frac{j_L}{\Delta P} \right)_{\Delta U=0} = - \frac{1}{R_L c_L} = - \frac{1}{\sum R_i c_i} \quad (5.5)$$

(ΔP = hydrostatische Druckdifferenz, ΔU = elektrische Spannungsdifferenz, R_L = Gesamt-Reibungskoeffizient).

Mißt man den Wasserstrom j_L als Funktion eines angelegten Druckgradienten ΔP und einer bekannten Konzentration c bei $\Delta U = 0$, so erhält man mit Hilfe der Gl. (5.5) die Summe $\sum R_i c_i$.

Die hydrodynamischen Permeabilitäten an Kationenaustauschermembranen sind insbesondere für 1-1 wertige Elektrolyte weitgehend gemessen worden /9,13/.

Einige aus solchen Messungen nach Franke /9/ ermittelte Verhältnisse der Reibungskoeffizienten sind in Tabelle 5.4 angegeben. Wie daraus ersichtlich ist, stimmen die so ermittelten Verhältnisse der Reibungskoeffizienten gut überein mit den in wässriger Lösung bzw. in der Membran (s. Tabelle 5.2 und 5.3) gefundenen Werten.

Tabelle 5.4: Verhältnisse der Reibungskoeffizienten in der Membran aus Messungen der hydrodynamischen Permeabilität

R_{Li}/R_H	7.20
R_{Na}/R_H	3.66
R_K/R_H	2.75
R_{Li}/R_K	2.62

5.3 Anwendung der Reibungskoeffizienten zur Berechnung des Wasserstroms bei der binären isotonen Osmose

Die diesen Experimenten zugrunde liegende Versuchsanordnung wurde bereits von Hönig /13/ beschrieben. Darauf soll noch in Kapitel 6 näher eingegangen werden.

Bei den folgenden Versuchen wurde stets in eine Hälfte der osmotischen Zelle HCl- und in die andere Zellhälfte LiCl-Lösung eingefüllt. Sämtliche Untersuchungen wurden unter isotonen Versuchsbedingungen durchgeführt, d.h. der Gradient des chemischen Potentials des Wassers war stets gleich Null.

Der dabei auftretende Wasserstrom j_L wurde in Abhängigkeit von der Konzentration der Außenlösung, bezogen auf die Konzentration der HCl, gemessen. Dies ist in Abb. 5.1 graphisch dargestellt.

Neben dem Wasserstrom treten dabei Ströme aller in der Lösung vorhandenen Ionen auf, also j_H , j_{Li} und j_{Cl} . Diese Ionenströme sind für dasselbe System und in Abhängigkeit von der Außenkonzentration von H.Hönig /13/ gemessen worden. Diese sind ebenfalls in Abb. 5.1

neben dem Wasserstrom aufgetragen.

Da wir nun über Messungen aller Ströme in einem wohl definierten osmotischen System verfügen, sind wir in der Lage den Einklang zwischen diesen und unserer Theorie (Kapitel 3 und 4) zu prüfen.

Von besonderer Bedeutung ist es, zu untersuchen, wie die Annahme, daß die von uns ermittelten Verhältnisse der Reibungskoeffizienten über einen weiten Konzentrationsbereich konstant sind, mit dem Experiment übereinstimmt.

Unter Abschnitt 4.5 haben wir für den Fall der binären isotonen Osmose die Strom-Strom-Relation (s.Gl. 4.52) hergeleitet. Diese lautet auf das HCl/LiCl System angewendet

$$\frac{j_L}{c_L} (R_H c_H + R_{Li} c_{Li} + R_{Cl} c_{Cl}) = R_H j_H - R_{Li} j_{Li} - 2 R_{Cl} j_{Cl} \quad (5.6)$$

Dividieren wir Gl. (5.6) durch R_{Cl} und lösen diese nach j_L auf, erhalten wir

$$j_L = \frac{j_{Li} R_{Li} / R_{Cl} - j_H R_H / R_{Cl} - 2 j_{Cl}}{c_H R_H / R_{Cl} + c_{Li} R_{Li} / R_{Cl} + c_{Cl}} \frac{c_L}{2} \quad (5.7)$$

Die Konzentration der Cl-Ionen in der Membran ist gleich der Donnanionenkonzentration c_D , die wir aus der Außenkonzentration nach Gl. (4.10) berechnen können. Die Konzentration der Li- bzw. H-Ionen in der Membran ist (wegen des Verteilungskoeffizienten $K = c_{Li}/c_H = 1$) /13/ gleich $(c_F + c_D)/2$. Damit schreibt sich Gl. (5.7)

$$j_L = \frac{j_{Li} R_{Li} / R_{Cl} - j_H R_H / R_{Cl} - 2 j_{Cl}}{(c_F + c_D)/2 (R_{Li} / R_{Cl} + R_H / R_{Cl}) + c_D} \cdot 27.77 \text{ [Mol/cm}^2\text{s]} \quad (5.8)$$

Die Konzentration der Festionen c_F wurde an Li- und H-beladenen Membranen gemessen und der Mittelwert verwendet. Einige Werte der in Gl. (5.8) auftretenden Konzentrationsgrößen sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt. Für die in Gl. 5.8 auftretenden Reibungskoeffizienten wurden die nach Kretner und Dickel ermittelten Werte verwendet.

Der so berechnete Wasserstrom ist zusammen mit den experimentell ermittelten Werten in Abb. 5.1 graphisch dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, finden wir gute Übereinstimmung im gesamten Konzentrationsbereich von 0,0 bis 6,0 Molar.

Tabelle 5.5: Konzentration der Fest- und Donnanionen in Abhängigkeit von Außenkonzentration für LiCl/HCl-Systeme

c	c_F	c_D	$\left[\frac{m \text{ val}}{cm^3} \right]$
0.5	2.25	0.13	
1.0	2.45	0.35	
2.0	2.68	1.14	
3.0	2.80	1.91	
4.0	2.95	2.97	
4.25	2.98	2.99	
6.0	3.40	4.53	

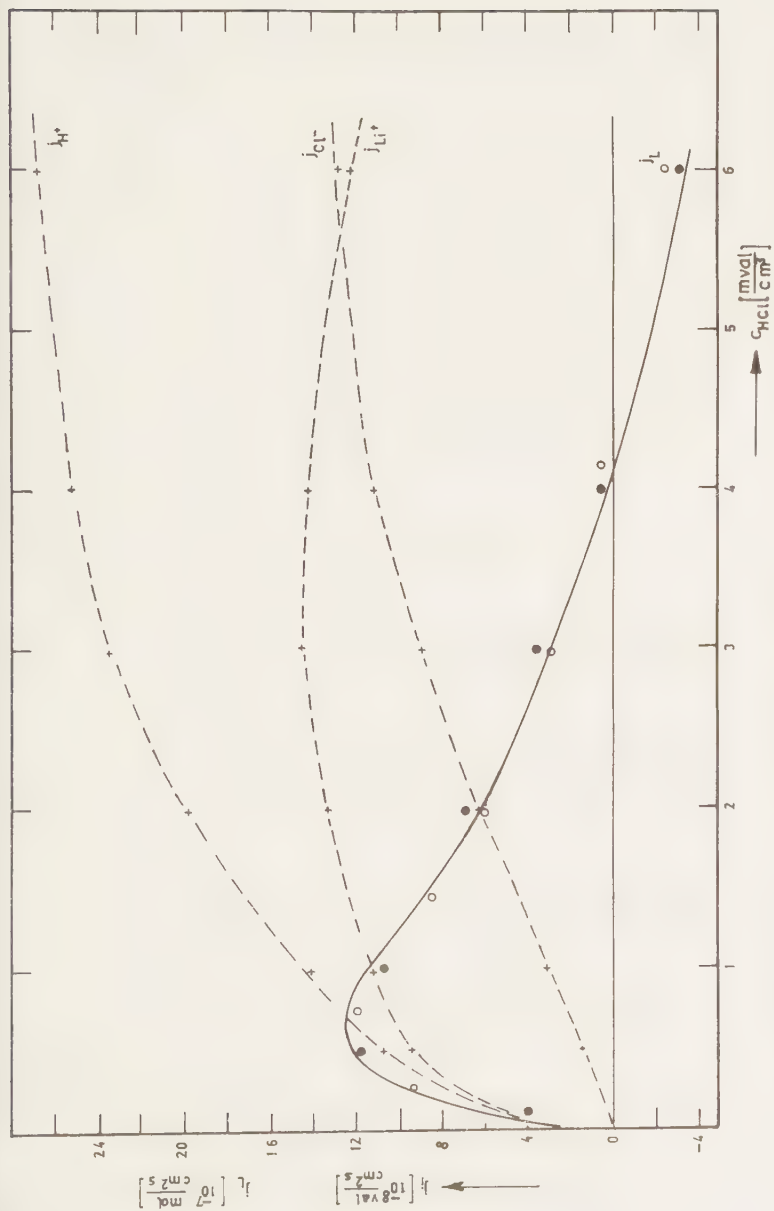


Abb. 1.1: Wasserstrom und Ionenströme als Funktion der Konzentration

j_L - Berechnete Kurve

o - Gemessene Punkte

• - und j_{Cl^-} , j_{Li^+} , j_{H^+} - Gemessen von Hönig /13/

5.4 Fehlerbetrachtung

Der gemessene Wasserstrom: Um dabei die mittleren Fehler der Einzelmessung festzustellen, wurde eine Versuchsreihe von sechs Messungen durchgeführt.

j_L	v	(vv)
7.28	-0.04	0.0016
7.25	-0.07	0.0049
7.37	0.05	0.0025
7.28	-0.04	0.0016
7.37	0.05	0.0025
7.38	0.05	0.0025
$\overline{j_L}$ 7.32	0	0.00156

Der mittlere Fehler der Einzelmessung ergibt sich aus diesen Werten zu

$$m = \sqrt{\frac{(vv)}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0152}{5}} = 0.052$$

Damit ergibt sich für den Wert des Wasserstroms

$$j_L = 7.32 \pm 0.05 \left[\frac{10^{-7} \text{ mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$$

was einem mittleren Fehler von ca. 1.5 % entspricht. Da wir jede Messung nur zweimal wiederholen konnten, ist der Fehler im allgemeinen höher als oben angegeben.

Die Ablesegenauigkeit an unserer Meßkapillare beträgt 0.02 ml. Nehmen wir einen durchschnittlichen Wert für den Wasserstrom von etwa 0.1 ml/30 min an, so resultiert daraus ein relativer Fehler von 5 %. Natürlich variiert dieser Fehler mit der Größe des Stroms, so daß wir etwa mit Abweichungen zwischen

2 und 8 % zu rechnen haben.

Der Ionenstrom: Die Gesamtfehler des Ionenstroms wurde von Hönig /13/ auf etwa 4 % angegeben.

Der berechnete Wasserstrom: Der Wasserstrom wurde nach Gl. (5.8) berechnet. Die dabei auftretende Größe c_F und c_D sowie die Verhältnisse der Reibungskoeffizienten R_K/R_D können mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Daher können wir die Fehler dieser Größen gegenüber anderen vernachlässigen und erhalten nach Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes

$$\begin{aligned} \Delta j_L = & \left\{ \left[\frac{R_{Li}/R_{Cl} - j_H R_H/R_{Cl} - 2j_{Cl}}{(c_F + c_D)/2(R_{Li}/R_{Cl} + R_H/R_{Cl}) + c_D} \Delta j_{Li} \right]^2 \right. \\ & + \left[\frac{j_{Li} R_{Li}/R_{Cl} - R_H/R_{Cl} - 2j_{Cl}}{(c_F + c_D)/2(R_{Li}/R_{Cl} + R_H/R_{Cl}) + c_D} \Delta j_H \right]^2 \\ & \left. + \left\{ \frac{j_{Li} R_{Li}/R_{Cl} - j_H R_H/R_{Cl} - 2}{(c_F + c_D)/2(R_{Li}/R_{Cl} + R_H/R_{Cl}) + c_D} \Delta j_{Cl} \right\}^2 \right\}^{1/2} / 10 \end{aligned}$$

Betrachten wir einen mittleren Wasserstrom von $8 \times 10^{-7} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{S}} \right]$, so ergibt sich für einen mittleren Fehler (s. Tabellen 5.3, 5.5 und Abb. 5.1)

$$\begin{aligned} \Delta j_L = & \left[\left(\frac{2,05 - 20 \cdot 0,18 - 12}{(2,68 + 1,14)1,11 + 1,14} \cdot 0,56 \right)^2 + \left(\frac{14 \cdot 2,05 - 0,18 - 12}{5,38} \cdot 0,80 \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{14 \cdot 2,05 - 20 \cdot 0,18 - 2}{5,38} \cdot 0,24 \right)^2 \right]^{1/2} / 10 \end{aligned}$$

oder

$$\frac{\Delta j_L}{j_L} = 3,7 \%$$

Natürlich ändert sich dieser Fehler mit der Größe des Stroms, so daß wir etwa mit Abweichungen zwischen 2 und 10 % zu rechnen haben.

6. EXPERIMENTE

6.1 Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten, hier nicht erwähnten Chemikalien sind reinste Chemikalien p.a.

Wasser: destilliertes Wasser Chem. rein D A B 7,
Fa. H. Kerndl K.G., München.

Salzsäure: standardisierte Salzsäure, Fa. E. Merck AG.
Darmstadt.

Schwefelsäure: Die erforderlichen Konzentrationen wurden durch Verdünnen von konz. H_2SO_4 hergestellt und mit Natronlauge der Fa. Merck standardisiert.

Lithiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid:
Diese Lösungen wurden aus E. Merck Reagenzien hergestellt und mit einer eingestellten Silbernitratlösung standardisiert, wobei Kaliumchromat als Indikator diente.

Silbernitrat: standardisierte Silbernitratlösung,
Fa. E. Merck.

Natriumsulfat: Die Lösung wurde hergestellt aus E. Merck Reagenz und standardisiert nach der Ionenaustauschermethode /30/.

6.1.1 Die Lösungen für osmotische Versuche

Bei der Theorie der Osmose ist es zweckmäßig, die treibenden Kräfte der Teilchen in der Membran auf die chemischen Potentiale der Aussenlösung zu beziehen. Deshalb ist es notwendig, für jede Lösung die zugehörige Wasseraktivität zu kennen.

Zu diesem Zweck stellten wir jeweils eine Eichkurve auf, in der der Logarithmus der Wasseraktivität als Funktion der Molarität aufgetragen wurde (Abb. 6.1).

Diese Werte (s. Tabelle 6.1) erhalten wir aus der Literatur /31,32/ durch Umrechnung der Molalität in Molarität. Dies erfolgte nach der Beziehung $M = 1000 \rho_m / (1000 + G_m)$.

Mit M = Molarität, ρ = Dichte, m = Molalität und G = Molekulargewicht. Für die Dichte wurden Literaturwerte verwendet.

Tabelle 6.1:

	Molalität	Molarität	$-10^2 \log a_w$
LiCl	0,1	0,0996	0,1478
	0,2	0,1983	0,2933
	0,5	0,4945	0,7470
	1,0	0,9804	1,5791
	2,0	1,9211	3,6621
	3,0	2,8212	6,1940
	4,0	3,7005	8,9220
NaCl	0,1	0,0996	0,1468
	0,2	0,1999	0,2898
	0,5	0,4947	0,7193
	1,0	0,9808	1,4570
	2,0	1,9232	3,0541
	3,0	2,8282	4,8580
	4,0	3,6929	6,8560
KCl	0,1	0,0995	0,1453
	0,2	0,1986	0,2867
	0,5	0,4921	0,7069
	1,0	0,9702	1,4050
	2,0	1,8849	2,8480
	3,0	2,7424	4,3971
	4,0	3,5531	
HCl	0,5	0,4916	0,7620
	1,0	0,9791	1,6280
	2,0	1,9309	3,7351
	3,0	2,8475	6,3240
	4,0	3,7283	9,4741
H ₂ SO ₄	0,1	0,0994	0,1656
	0,2	0,1983	0,3183
	0,5	0,4889	0,7710
	1,0	0,9644	1,6501
	2,0	1,8556	3,9301
	3,0	2,6777	-
	4,0	3,4583	10,9100



Abb. 6.1 Log. der Wasseraktivität als Funktion der Konzentration für $LiCl$, $NaCl$, KCl , HCl und H_2SO_4

6.1.2 Die konstante Wasseraktivität

Zur Einstellung einer bestimmten Wasseraktivität verwendeten wir gesättigte Salzlösungen mit Bodenkörper. Diese Lösungen haben eine wesentlich größere Wasseraufnahmekapazität, so daß die Konzentration und somit die Wasseraktivität während des Experiments keine Änderungen aufweist.

Mit acht verschiedenen Salzlösungen erhielten wir Wasseraktivitätswerte a_w zwischen 0,1105 und 0,9800. In Tabelle 6.2 sind die verwendeten Salze und die a_w -Werte ihrer gesättigten Lösungen bei 25°C aufgeführt. Diese Werte entstammen einer Arbeit von R.H.Stockes und R.H.Robinson /33/.

Tabelle 6.2: Wasseraktivitätswerte gesättigter Lösungen bei 25°C

Salz	LiCl	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaBr	SrCl ₂	KCl	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇
a_w	0,1105	0,330	0,4276	0,5777	0,7083	0,8426	0,9205	0,9800

6.2 Apparaturen

6.2.1 Die Sorptionswaage

Zur Messung der Wasseraufnahme in Ionenaustauschermembranen verwenden wir ein Mikrowägesystem, das die auftretenden Gewichtsänderungen kontinuierlich zu registrieren gestattet.

Da die Anlagen bereits im Prinzip aufgebaut, benutzt und ausführlich beschrieben worden sind /34,35,36/, soll

hier nur eine schematische Beschreibung erfolgen.

Das System besteht im wesentlichen aus einer elektronischen Vakuummikrowaage, einer Vakuumpumpe zum Evakuieren und einem System zur Thermostatisierung des Wägeraums. Das System ist angeschlossen an einen Zwölf-Kanal Kompensations-schreiber vom Typ PR 7791/00 der Fa. Philips, Hamburg, zur Registrierung der Meßgrößen Gewicht, Druck und Temperatur.

Die Mikrowaage ist vom Typ 4101 der Fa. Sartorius, Göttingen. Sie besteht im Prinzip aus einem Waagebalken, an dem an beiden Seiten je ein Wägeschälchen hängt. Am Waagebalken ist eine Drehspule befestigt, die über Torsionsbänder zwischen einem Magneten gelagert ist. Erfolgt durch eine Gewichtsänderung eine Auslenkung des Balkens, so wird in der Spule ein Strom induziert, der den Balken in seine Ausgangslage zurückbringt. Die Größe dieses Kompensationsstromes ist dem aufgelegten Gewicht proportional und kann daher zur Bestimmung der Gewichtsänderungen verwendet werden. Diese Meßeinrichtung ermöglicht eine Variation der Empfindlichkeit und des Wägebereiches. Die Genauigkeit der Waage beträgt 10^{-6} g.

Den Wägeraum bilden zwei thermostatisierbare doppelwandige Glasstutzen, von denen jeder durch einen Schiff'schen Hahn bzw. eine Glashülse verschlossen ist.

Die Temperatur im Innenraum wurde durch einen Haake-Thermostat vom Typ Fe, dessen Kühlwasser ebenfalls thermostatisiert ist, geregelt. Die Messung der Temperatur erfolgt mit

einem zur Brückenschaltung angeordneten Platinwiderstandsthermometer. Die Temperatur beträgt $25,00^{\circ}\text{C}$ und ist auf $0,05^{\circ}\text{C}$ konstant.

Zur Erzeugung eines Unterdrucks verwenden wir eine Leybold-Vakuumpumpe. Zur Druckmessung benutzen wir Thermo-vac-Meßröhren in Verbindung mit einem LKB-Autovac-Meßgerät. Die Leckrate im Wägeraum beträgt 5×10^{-3} Torr/sec.

Der Wägeraum kann über den Schiff'schen Hahn mit einem ebenfalls thermostatisierbaren Glasgefäß verbunden werden. In diesem Gefäß befindet sich ein Reagenzglas mit der gewünschten Lösung, die zur Herstellung eines definierten Wasserdampfdruckes im Wägeraum erforderlich ist.

Die Meßgröße (Gewicht des Austauschers) und die Kontrollgrößen Druck und Temperatur wurden alle zwei Minuten von dem Kompensationsschreiber registriert. Die Meßkurve stellt das Gewicht der Probe als Funktion der Zeit dar. Somit war es möglich, nicht nur den Gleichgewichtswert exakt zu bestimmen, sondern auch den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zu verfolgen.

6.2.2 Die osmotische Zelle

Für unsere Messungen des Ionen- und Wassertransportes durch die Membran benutzten wir eine Apparatur, die in Abb.6.2 schematisch dargestellt ist.

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus zwei symmetrischen Kammern /9/ aus Plexiglas, zwischen denen die Membran

eingespannt war, einer Vorrichtung zum Rühren und einem System zur Thermostatisierung der Zellflüssigkeit. Die Membran wurde mittels zweier Lochscheiben aus Plexiglas mechanisch unterstützt.

Beide Kammerhälften wurden mit Bohrungen für die Zu- und Ableitungsröhrchen sowie für Thermometer, Meßkapillaren und Kühlschlangen versehen. Die Zelle war sorgfältig mit Silikonkautschukdichtungen abgedichtet.

Da für unsere Versuche eine gründliche Durchmischung der Lösungen während der Versuche erforderlich war, wurde die Zelle mit einer geeigneten Rührvorrichtung versehen. Dazu wurde in die Seitenflächen der Kammern eine kreisförmige Vertiefung gefräst, in die ein Teflonmagnetstäbchen genau hineinpaßt. Außerhalb der Zelle wurden zwei Permanentmagnete so drehbar angeordnet, daß sie nach dem Prinzip des Magnetrührers die beiden Teflonmagnetstäbchen im Innern der Zelle mitdrehen und somit in beiden Zellhälften eine gleiche Rührgeschwindigkeit garantiert ist. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor über ein Übersetzungsgetriebe mit ca. 200 U/min.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Haake-Thermostaten vom Typ Fe und die zwei Kühlschlangen geregelt. Sie beträgt $25,00^{\circ}\text{C}$ und ist auf $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ konstant.

Die erforderlichen Druckdifferenzen wurden mit Hilfe eines U-Rohres erzielt, in dem die Höhe einer Quecksilbersäule durch Heben oder Senken eines mit Quecksilber gefüllten Vorratsgefäßes variiert wird.

V_1, V_2 Vorratslösungen
 - Thermometer
 h_1, h_2 Höhe der H_g -Schenkel
 MK Messkapillare
 TM Teflonmagnetstäbchen
 K Kühlschlangen
 Z Die Zelle

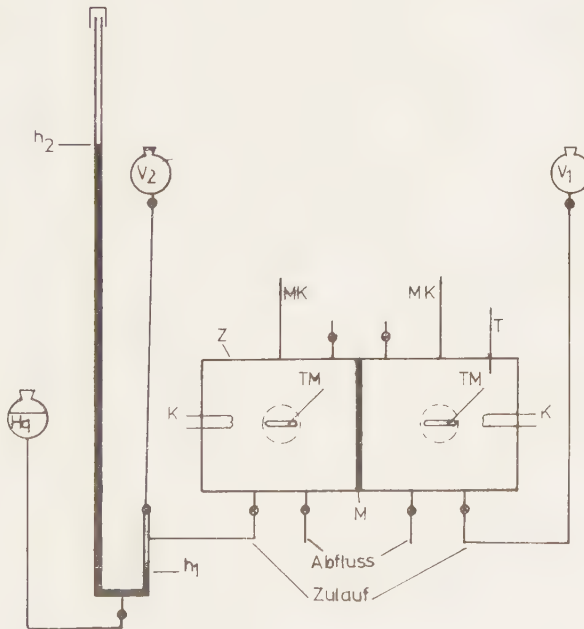


Abb. 6.2: Zellenaufbau

Zur Messung des Volumentransports wurde eine 1 ml Meßkapillare verwendet, die in Teilstriche von $0,01 \text{ cm}^3$ unterteilt ist.

Für weitere Einzelheiten über den Zellkammeraufbau siehe /13/.

6.3 Die Membran

Ionenaustauschermembranen sind Folien aus meist organischen Kondensationsprodukten, die infolge des Einbaus von sauren oder basischen Gruppen, z.B. Sulfo- oder Aminogruppen, Ionenaustauschereigenschaften besitzen. Im ersten Fall haben wir es mit einem Kationen-, im letzteren mit einem Anionenaustauscher zu tun.

Chemisch betrachtet, sind Ionenaustauschermembranen auf Kunstharzbasis unlösliche, begrenzt quellfähige Polyelektrolyte.

Nach der räumlichen Verteilung der Festionen werden die Membranen in homogene und heterogene unterteilt.

Für unsere Versuche wurde eine Kationenaustauschermembran verwendet, die unter der Bezeichnung Nepton Kation C 61 AZL 183 von der Fa. Serva-Feinbiochemica, Heidelberg, hergestellt wird. Einige wichtige technische Daten dieser Membran sind in Tabelle (6.3) angegeben.

Tabelle 6.3

Membran	Nepton Kation C 61 AZL 183
Hersteller	Fa. Serva-Feinbiochemica, Heidelberg
Beschreibung	Homogener Austauscher mit Stutzgewebe aus Dynel
Farbe	Grün-bräunlich
Dicke	0,55 mm
Chem.Zusammensetzung	Polystyrol-DVB-Sulfonat
Festionenkonzentration	$C_F = 1,333 \times 10^{-3} \text{ val/cm}^3$ (s. auch Beladungswert)
Temperaturbeständigkeit	bis ca. 60°C
Wassergehalt	ca. 20 %

6.4 Durchführung der Messungen

6.4.1 Messungen der Wassersorption

Die jeweils verwendete Membran wurde zunächst durch wechselweises Eintauchen in 2n HCl und 2n KCl Lösungen mehrmals umgeladen (sogenanntes Einfahren oder Aktivieren). Dies erfolgte in Abständen von 15 min und unter kräftigem Rühren. Anschließend wurde die Membran durch Eintauchen in eine Lösung bekannter Konzentration (ca. 15 min) mit Donnanionen beladen.

Die so vorbehandelte und geeignet beladene Probe wird in ein Quarzschälchen des lastseitigen Wägeraumes der Mikrowaage gegeben. In den zwei seitlich angebrachten Glasgefäßen wird je ein Reagenzglas mit gesättigten Lösungen von bestimmten Wasseraktivitäten eingebracht.

Bei den Sorptionsmessungen beginnen wir zweckmäßigerweise mit dem größten a_W -Wert. Im Verlauf einer Messung wurden die Lösungen nach niedrigerem a_W -Wert der Reihe nach geändert (s.Tab. 6.2). Die Probe sorbiert oder desorbiert so-

lange Wasser, bis sich die Wasseraktivität in der Probe und in der betreffenden Salzlösung ausgeglichen hat. Die Gewichtsänderung als Funktion der Zeit entspricht einer konvex gekrümmten Kurve, die sich asymptotisch dem Gleichgewichtswert annähert. Nach dem Erreichen des letzten Gleichgewichtswertes bestimmen wir das Trockengewicht der Probe mit Donnanionen. Das erfolgte durch Evakuieren des Wägersraumes bei voller Pumpenleistung über P_2O_5 als Trockenmittel. Danach wird die Probe aus der Apparatur entfernt, Donnanionen durch Auswaschen getrennt und quantitativ bestimmt. Schließlich wurde dieselbe Probe ohne Donnanionen in die Apparatur gebracht und das Trockengewicht bestimmt.

Einige Isothermen wurden zweimal gemessen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, die innerhalb der Meßfehlergrenzen erfüllt war.

6.4.2 Messungen des Wasser- und Ionentransportes

Um reproduzierbare Werte des Wasser- und Ionentransportes zu erhalten, wurde folgendes Meßverfahren gewählt.

Die aktivierte und geeignet beladene Membran wurde in die Zelle eingespannt, der Rührmotor eingeschalt und die Zelle sofort mit Meßlösungen gefüllt. Dabei war darauf zu achten, daß sich zwischen Membran und Unterstützungsscheiben keine Luftblasen bilden, die die Messungen verfälschen könnten. Nach etwa 15 Min. wurden die Lösungen erneuert. Nach etwa weiteren 2 Stunden wurde die Zelle mit Meßlösungen unter Rühren ausgespült. Nach Einfüllen von frischen Lö-

sungen wurden nach 20 Min. die Messungen durchgeführt. Nach Beendigung dieser Messung wurde die Zelle zweimal mit den nächsten verwendeten Lösungen ausgespült und darauf mit frischen Lösungen die nächste Messung durchgeführt.

Der hier auftretende Wassertransport wurde anhand der Meßkapillare über einen Zeitraum von 3 Stunden gemessen.

Zur Messung des Ionentransportes wurden die Kammern nach jeder Messung entleert und die Änderung der Ionenkonzentration titrimetrisch ermittelt.

Die Wasserstoffionenkonzentration wurde mit NaOH-Lösung und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Die Änderungen der Chlorionenkonzentration wurde nach Mohr /30/ bestimmt.

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurde jede Messung zweimal durchgeführt.

7. ERGEBNISSE

Das physikalisch chemische Verhalten der Transportvorgänge im Ionenaustauscher beruht auf der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den Strömen der verschiedenen Teilchen. In einer wäßrigen Elektrolytlösung kommt dabei Hydratationskräften zwischen den Festionen, Donnanionen und Wasser eine besondere Bedeutung zu. Mit diesen Hydratationskräften ist die Wasseraufnahme in der Membran verbunden. Es ist die Wassermenge, auf die die Konzentration der Fest- und Donnanionen bezogen wird. Daher wollen wir unsere Untersuchungen beginnen mit Messungen der Wassersorption in der Membran in Abhängigkeit von der Wasseraktivität der Außenatmosphäre und der Konzentration der Donnanionen. Im Mittelpunkt stehen dabei die Sorptionsisotherme, die neben Wasseraufnahme weitere Aussagen über Wasseraktivität und Quellendruck in der Membran implizieren.

Zunächst wollen wir einige Membraneigenschaften bestimmen, die für diese Untersuchungen notwendig sind.

7.1 Beladungswert

Der Beladungswert wird als Quotient aus der Anzahl der Festionen pro Gewicht des Austauschers definiert. Die Anzahl der Festionen ist ebenso groß wie die der an ihnen angelagerten einwertigen Kationen und kann daher titrimetrisch direkt bestimmt werden. Das Gewicht des Austauschers setzt sich zusammen aus dem Gewicht des Netzwerkes und dem Gewicht der Gegenionen. Dieses Gewicht wurde nach vollständiger Entfernung des im Austauscher stets vorhandenen Wassers gravimetrisch ermittelt. Die Entfernung des Wassers

erfolgte im Trockenofen oder in der Sorptionsapparatur über P_2O_5 und unter Vakuum.

Nach dem Beladen der Probe mit H-Ionen erhalten wir den Beladungswert b_H aus der gemessenen H-Ionenkonzentration und dem Trockengewicht der Probe. Den auf andere Metallformen des Austauschers bezogenen Beladungswert b_{Me} erhalten wir durch die Beziehung

$$b_{Me} = \frac{b_H}{1+10^{-3} \Delta \ddot{A} b_H} \quad (7.1)$$

wobei $\Delta \ddot{A}$ die Differenz der Atomgewichte von Metall und H-Ionen bedeutet.

Die Beladungswerte der von uns verwendeten Beladungsformen der Austauschermembran sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Beladungswerte der Membran

	<u>Beladungswert [mval/g]</u>
b_H	1,7568
b_{Li}	1,7387
b_{Na}	1,6925
b_K	1,6466

Die Anzahl der sorbierten Mole Wasser im Ionenaustauscher ist stark abhängig von der Konzentration der Festionen. Deshalb ist es bei unseren Untersuchungen zweckmäßig, diese auf die Festionenkonzentration c_F zu beziehen.

Ist der Beladungswert bekannt, kann aus der meßbaren Gewichtsänderung bei der Wassersorption im Austauscher die Anzahl der sorbierten Mole Wasser berechnet werden.

Die bei der Wassersorption erfolgte Quellung q' ist definiert als Quotient

$$q' = (m - m_0) / m_0 \quad (7.2)$$

wobei m und m_0 das Gewicht des gequollenen bzw. trockenen Austauschers bedeutet. Wir dividieren q' durch 18 (1 Mol $H_2O = 18g$) und erhalten die auf ein Äquivalent der Festionen bezogene Zahl der sorbierten Mole Wasser. Wir schreiben daher

$$n = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot \frac{55,55}{b} \left[\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{val Ion}} \right] \quad (7.3)$$

7.2 Die Sorptionsisotherme

Die diesen Experimenten zugrunde liegende Versuchsanordnung wurde bereits in Kapitel 6 näher beschrieben.

Unter dem Begriff Sorption versteht man die Vorgänge der Adsorption und Absorption oder anders gesagt: jegliche Anlagerung von Flüssigkeiten und Gasen an einen festen Stoff.

Bringt man einen Ionenaustauscher in eine wäßrige Lösung oder in eine Wasserdampfatosphäre, so sorbiert diese so lange Wasser, bis die Wasseraktivität im Austauscher gleich der Wasseraktivität in der Umgebung ist.

Die Zahl n der sorbierten Mole Wasser im Ionenaustauscher berechnen wir aus den gemessenen Gewichtsänderungen bei einer vorgegebenen Wasseraktivität nach der Beziehung (7.3). Tragen wir n gegen die Wasseraktivität bei konstanter Temperatur auf, so erhalten wir die sogenannten Sorptionsisothermen /37/. Die Sorptionsisothermen wurden für Beladungen der Austauscher mit verschiedenen Elektrolyten ($LiCl$, $NaCl$, KCl , HCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4) und jeweils verschiedene

Donnanionenkonzentrationen gemessen. Diese Meßergebnisse sind in den Tabellen 7.1 bis 7.5 zusammengestellt und in Abb. 7.1 bis 7.6 graphisch dargestellt.

Aus Abb. 7.1 bis 7.6 geht hervor, daß die Wassersorption im Ionenaustauscher stark abhängig ist von der Art und Konzentration der Gegen- und Donnanionen.

Vergleicht man die Sorptionsisothermen ohne Donnanionen, also nur mit Gegenionen beladenen Austauscher, so liegt die Kurve der mit H-Ionen beladenen Membran oberhalb der mit Metallionen beladenen Formen. Dies bedeutet, daß die Ionenaustauschermembran bei einem gegebenen a_w -Wert das meiste Wasser aufnehmen kann, wenn sie mit H-Ionen beladen ist. Danach folgt die Na- und K-Beladungsform und schließlich die Li-Beladungsform, die am wenigsten Wasser sorbiert.

Bei den Sorptionsisothermen mit Donnanionen treten überraschenderweise zwei gegensätzliche Effekte in Erscheinung. Einerseits sorbiert der Austauscher mehr Wasser als die reine Beladungsform ohne Donnanionen. Dieser Effekt ist festgestellt worden an Systemen mit LiCl, NaCl, KCl und HCl als Donnanelektrolyt. Die Abhängigkeit der Wassersorption von der Konzentration der Donnanionen bei konstanter Wasseraktivität ist für LiCl, NaCl, KCl und HCl-Systeme in Abb. 7.7 graphisch dargestellt. Die Messungen der Isothermen am HCl-System konnten mit der vorhandenen Apparatur nicht voll durchgeführt werden, da bei niedrigeren a_w -Werten das HCl als Gas aus der Membranphase austritt und die Apparatur angreift. Vergleicht man diese Kurven, so sorbiert die H-Form immer noch am meisten Wasser, jedoch ändert sich die Reihenfolge der Metallformen.

Ein gänzlich anderes Verhalten wurde bei der Sorptionsisotherme mit H_2SO_4 und Na_2SO_4 als Donnan-elektrolyt festgestellt. Bei gegebenem a_{W} -Wert zeigt der Austauscher mit Donnanionen immer eine kleinere Wasseraufnahmefähigkeit als die reine Beladungsform ohne Donnanionen, die bei Na_2SO_4 noch kleiner ist als bei H_2SO_4 . Die Wassersorption als Funktion der Donnanionenkonzentration bei konstanter Wasseraktivität für H_2SO_4 - und Na_2SO_4 -Systeme zeigt Abb. 7.8.

Für das Na_2SO_4 -System wurde ein Ausgleich der Wassersorption mit der nur mit Na-Ionen beladenen Form innerhalb der Löslichkeitsgrenzen nicht erreicht.

Beim H_2SO_4 -System ist die Wassersorption niedriger bis zur Donnanionenkonzentration von 6,8 mmol/g. Die Messungen der Isothermen mit höheren Konzentrationen der Donnanionen konnten nicht mit Sicherheit durchgeführt werden, da eine Auflösung der Membran beobachtet wurde.

Die gemessenen Sorptionsisothermen stellen eine Basis für unsere Untersuchungen über die Wasseraktivität und den Quellungsdruck in der Membran bei Anwesenheit von Donnanionen dar (s. Abschnitt 7.3).

Tabelle 7.1: Sorptionsisotherme der Li-beladenen Membran
Donnan-Elektrolyt LiCl

a_W	0,4276	0,5777	0,7083	0,8426	0,9250	0,9800
$c_D[\frac{\text{mMol}}{\text{g}}]$	$n[\text{Mol H}_2\text{O/val Ion}]$					
0,0	3,49	3,81	3,95	4,30	4,48	4,72
0,0523	4,58	4,88	5,40	6,22	7,15	8,10
0,1136	5,62	6,16	7,26	9,12	11,32	13,20
0,2663	6,40	7,05	9,21	13,79	20,30	26,22
0,3678	7,10	8,91	13,72	23,45	33,70	41,80

Tabelle 7.2: Sorptionsisotherme der Na-beladenen Membran
Donnan-Elektrolyt NaCl

a_D	0,1105	0,3300	0,4276	0,5777	0,7083	0,8426	0,9250	0,9800
$[\frac{\text{mMol}}{\text{g}}]$	$n[\text{Mol H}_2\text{O/val Ion}]$							
0,0	1,37	2,00	2,19	2,80	3,55	5,10	6,30	7,76
0,2245			2,38	3,20	4,16	6,00	7,32	8,72
0,6200	1,74	2,24	3,05	4,85	6,65	8,29	9,82	11,15
0,8353	2,13	2,91	3,79	5,81	7,62	9,11	10,52	12,63
1,2886			4,16	6,95	9,11	11,50	13,61	15,51
2,7943			5,60	9,01	12,25	15,81	19,10	23,10

Tabelle 7.3: Sorptionsisotherme der K-beladenen Membran
Donnan-Elektrolyt KCl

a_W	0,4276	0,5777	0,7083	0,8426	0,9250	0,9800
$c_D[\frac{\text{mMol}}{\text{g}}]$	$n[\text{Mol H}_2\text{O/val Ion}]$					
0,0	2,85	3,25	3,82	4,95	6,19	7,48
0,1136	3,09	3,50	4,21	5,39	6,66	8,01
0,2664	3,44	4,04	4,85	6,12	7,48	9,02
0,9011	3,87	4,58	5,86	7,67	9,05	10,70
2,2529	4,41	5,30	7,08	9,22	10,50	11,90

Tabelle 7.4: Sorptionsisothermen der H-Beladenen Membran
Donnan-Elektrolyt H_2SO_4

a_w	0,4276	0,5777	0,7033	0,8426	0,9250	0,9800
$c_D \frac{\text{mMol}}{\text{g}}$	$n[\text{Mol H}_2\text{O/val Ion}]$					
0,0	6,71	8,69	12,26	15,05	17,50	20,05
0,0336	3,5	5,15	7,00	9,30	11,30	18,80
0,3244	2,49	3,30	4,45	6,12	7,81	9,39
1,2450	3,11	4,25	5,79	8,10	10,40	12,38
6,7909	4,40	6,11	7,82	11,20	13,30	14,45

Tabelle 7.5: Sorptionsisotherme der Na-beladenen Membran
Donnan-Elektrolyt Na_2SO_4

a_w	0,4276	0,5777	0,7083	0,8426	0,9250	0,9800
$c_D \left[\frac{\text{mMol}}{\text{g}} \right]$	$n[\text{Mol H}_2\text{O/val Ion}]$					
0,0	2,19	2,80	3,55	5,10	6,30	7,76
0,0901	0,80	1,18	1,35	2,16	2,50	2,90
0,4821	0,48	0,76	0,80	1,10	1,32	1,75
2,1100	1,00	1,85	2,50	3,55	4,06	4,75

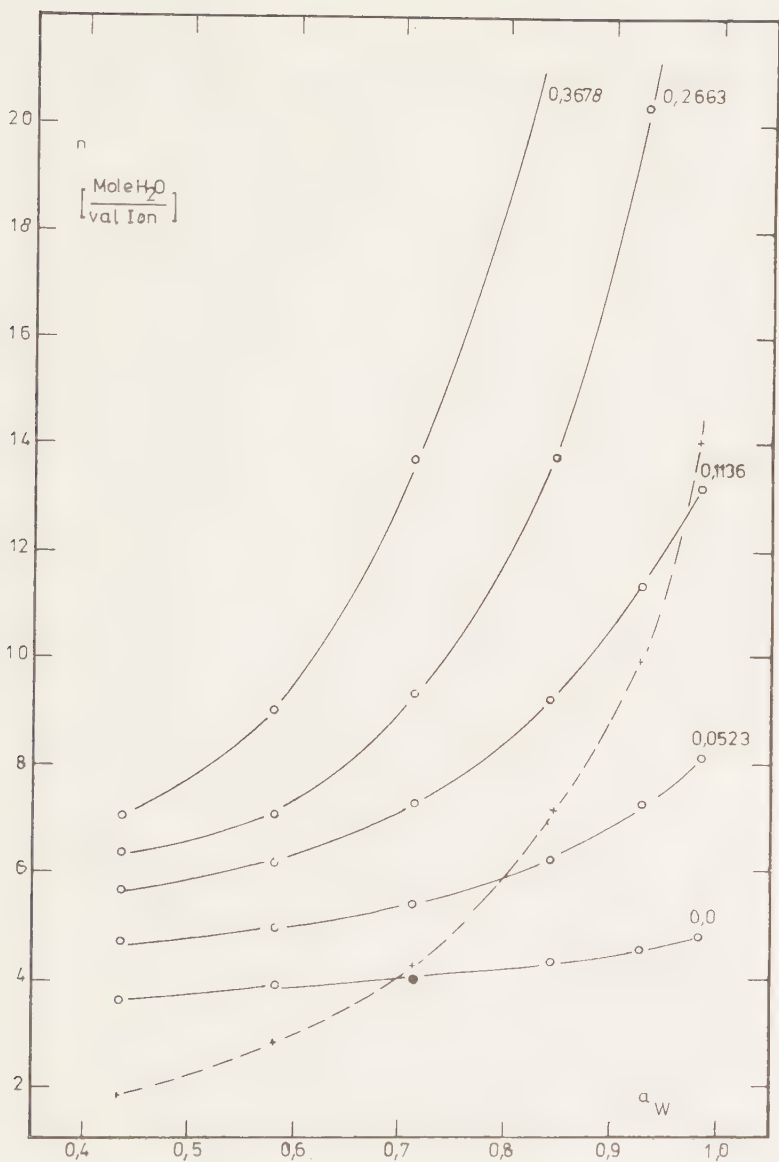


Abb. 7.1: Sorptionsisothermen der Li-beladenen Membran
 Parameter: Donnan-Ionenkonzentration c_D (mmol/g)
 Donnan-Elektrolyt LiCl
 ---- Unvernetztes PSS gemessen von Roschly /74/

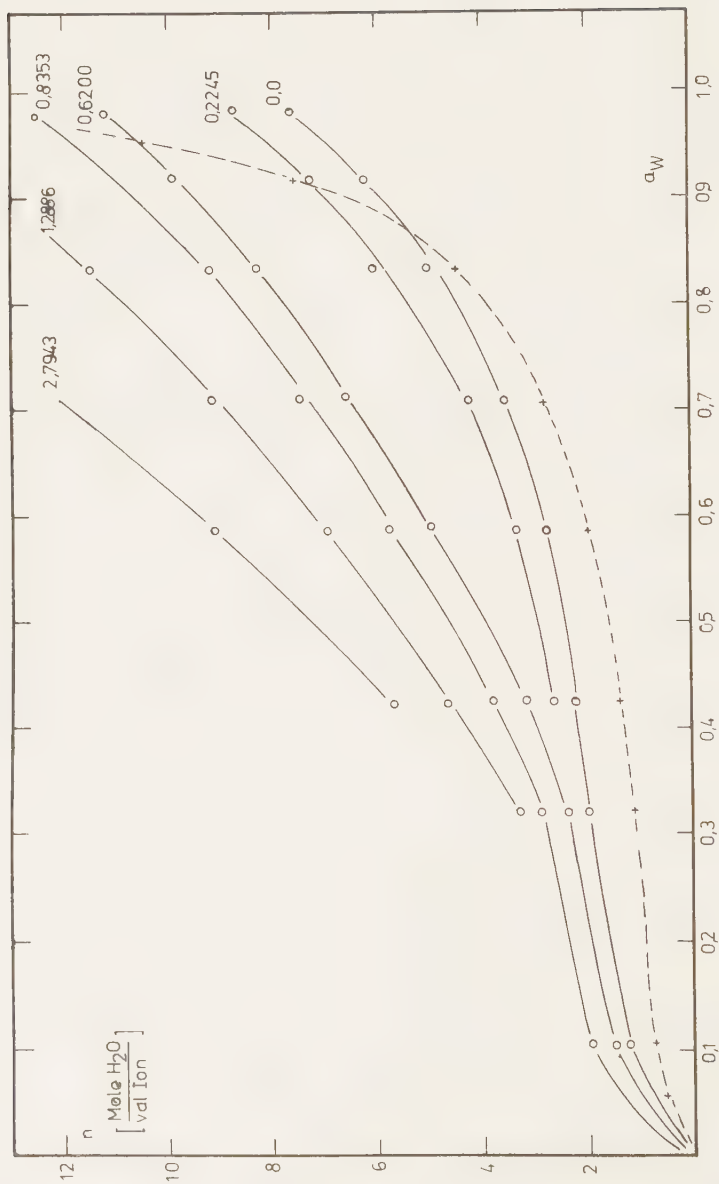


Abb. 7.2: Sorptionsisothermen der Na-beladenen Membran
 Parameter: Donnan-Ionenkonzentration c_D (mmol/g)
 Donnan-Elektrolyt NaCl
 ---- Unvernetztes PSS gemessen von Roschky /34/

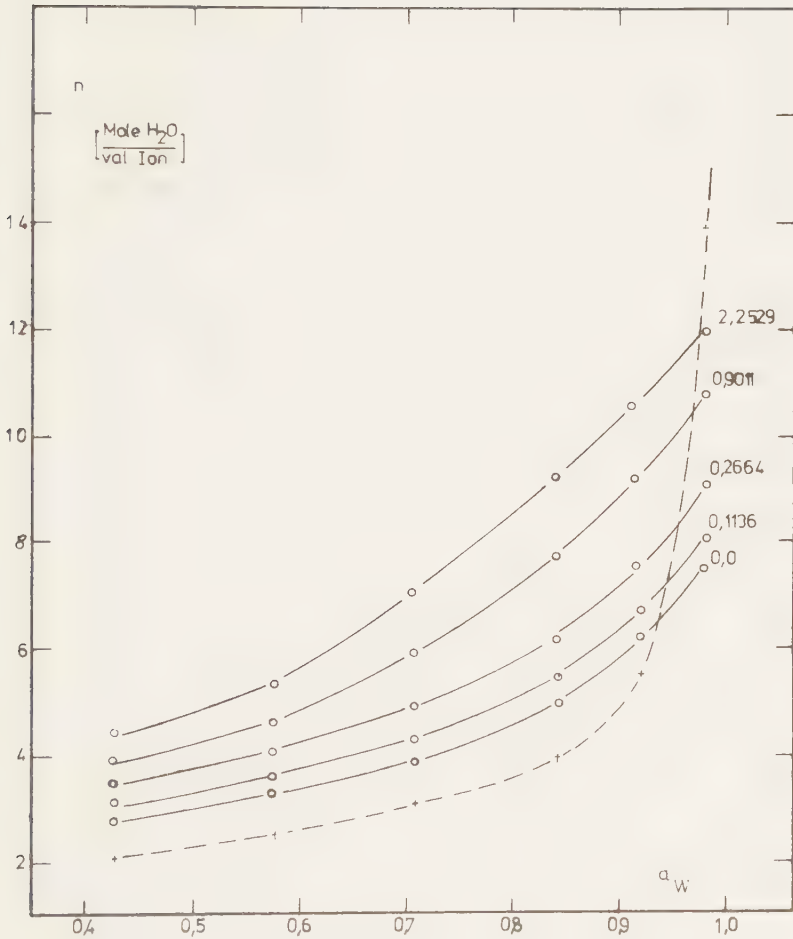


Abb. 7.3: Sorptionsisothermen der K-beladenen Membran
 Parameter: Donnan-Ionenkonzentration c_D (mmol/g)
 Donnan- Elektrolyt KCl
 ---- Unvernetztes PSS gemessen von Roschy /34/

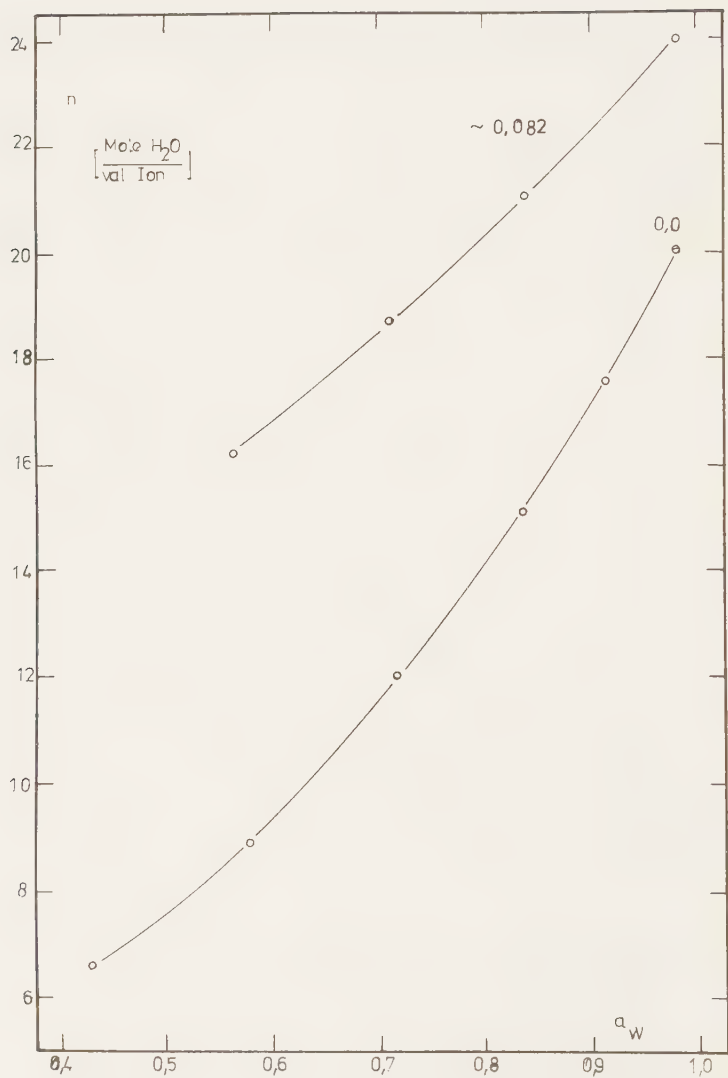


Abb. . . : Sorptionsisothermen der H-beladenen Membran
 Parameter: Donnan-Ionenkonzentration c_D (mmol/g)
 Donnan-Elektrolyt HCl

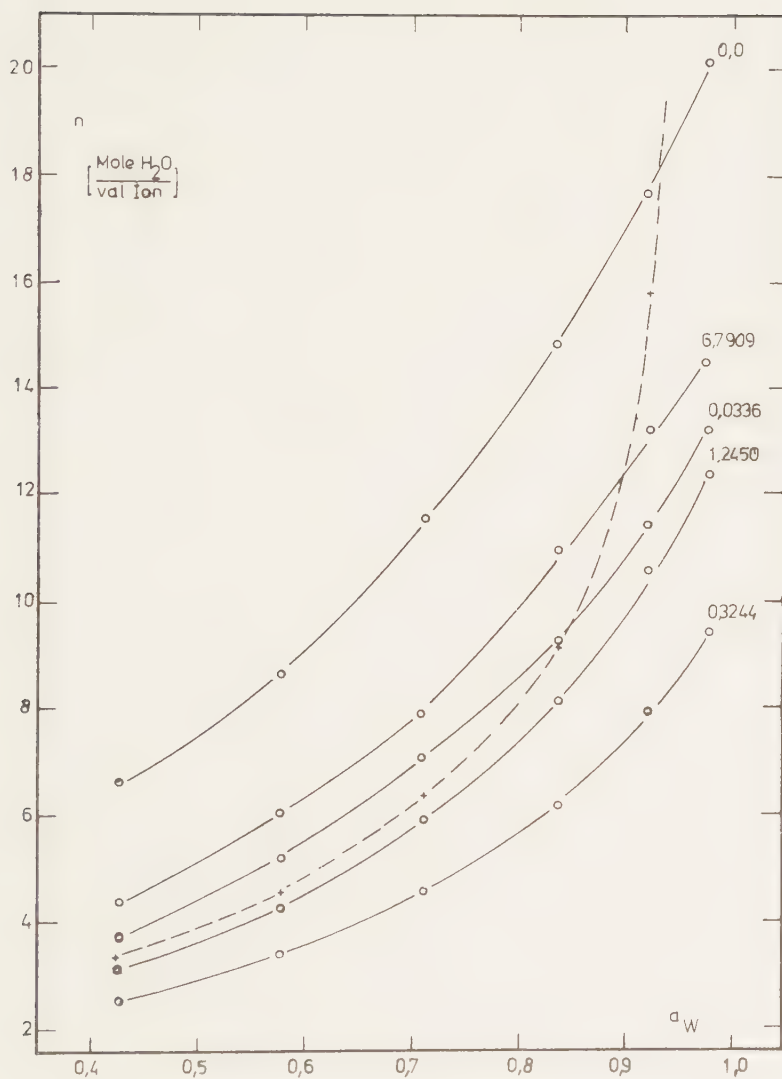


Abb. 7.5 Sorptionsisothermen der H-beladenen Membran
 Parameter: Donnan-Ionenkonzentration c_D (mmol/g)
 Donnan-Elektrolyt H_2SO_4
 ---- Unvernetztes PSS gemessen von Roschy /34/

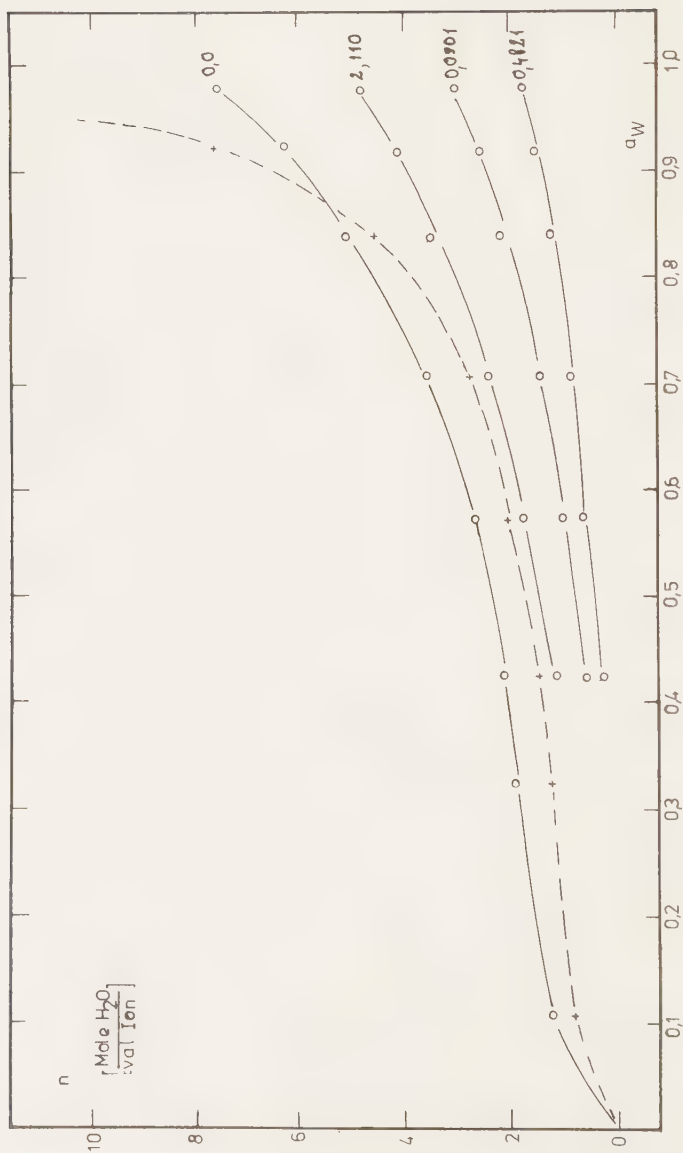


Abb. 7.0: Sorptionsisothermen der Na-beladenen Membran
 Parameter: Donnan-Ionenkonzentration c_D (mmol/g)
 ---- Unvernetztes PSS gemessen von Roschy /34/

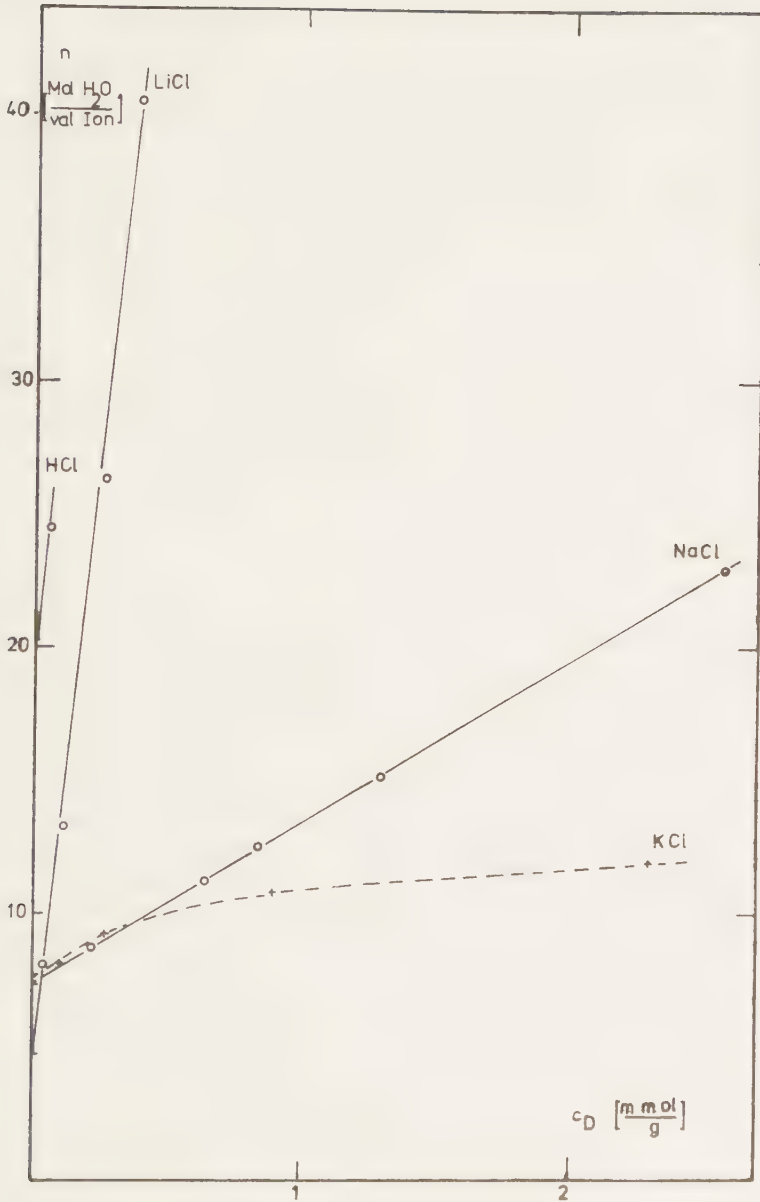


Abb. 7.7: Wassersorption als Funktion der Donnanionenkonzentration für LiCl, NaCl, KCl und HCl

$$a_W = 0,98$$

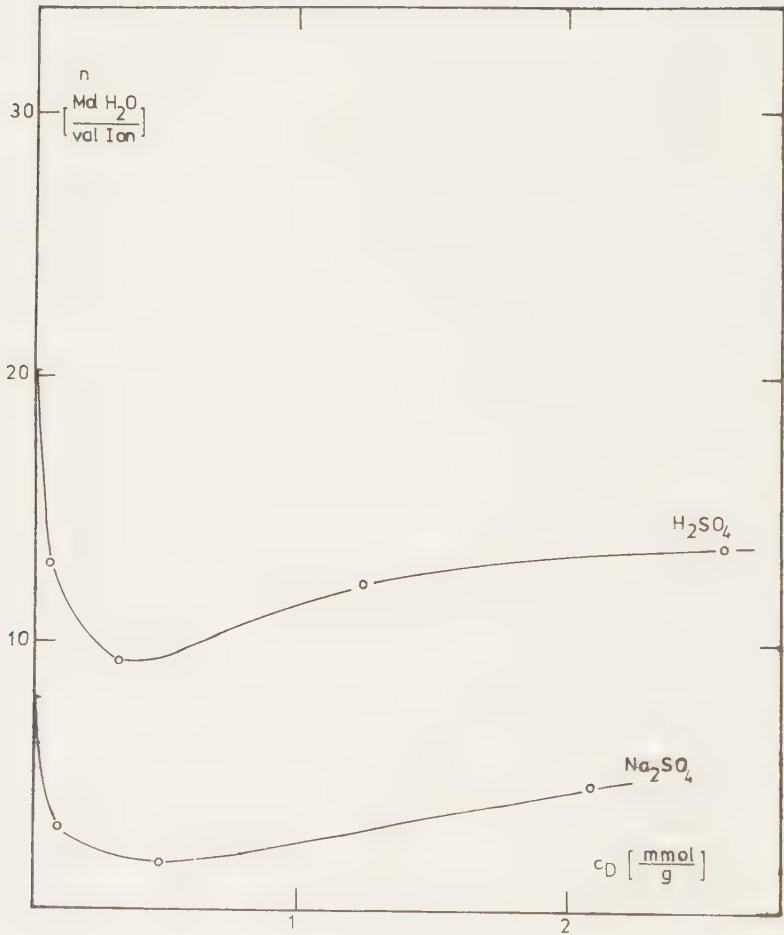


Abb. 7.8: Wassersorption als Funktion der
Donnanionenkonzentration für
 H_2SO_4 und Na_2SO_4

$$a_w = 0,98$$

7.3 Quellungsdruck

Bringt man ein Schälchen mit Polystyrolsulfonsäure mit einem Schälchen reinen Wassers in einen Exsiccator zusammen, dann sorbiert die Polystyrolsulfonsäure so lange Wasser, bis die chemischen Potentiale des Wassers in beiden Schälchen einander gleich sind

$$\mu_L^{\text{PSS}} = \mu_L \quad (7.4)$$

Das ist aber erst bei unendlicher Verdünnung der PSS der Fall.

Ersetzt man die PSS durch einen Ionenaustauscher, dann wird das Gleichgewicht nach endlicher Wasseraufnahme erreicht. Es gilt hier

$$\mu_L^{\text{Aust.}} = \mu_L^{\text{PSS}} + v_L P_Q = \mu_L \quad (7.5)$$

wobei v_L das Molvolumen des Lösungsmittels und P_Q den Quellungsdruck bedeutet, der zu einer Dampfdruckerhöhung des Wassers im Austauscher führt und die durch den Elektrolyten verursachte Dampfdruckerniedrigung kompensiert. Der Quellungsdruck ist damit eine Reaktionsgröße, die Sorge trägt, daß an der Grenzfläche Membran-Lösung immer die Gleichgewichtsbedingung Gl. (7.5) erfüllt ist. Stellen wir uns insbesondere den Fall vor, wo in einer Membran keine Donnanionen eintreten, dann gilt nach der Gibbs-Duhem Gleichung

$$c_L d(\mu_L^M + v_L P_Q) + c_F d\mu_F - dP_Q = 0 \quad (7.6)$$

und mit $c_L v_L = 1$

$$c_L d\mu_L^M = 0 \quad (7.7)$$

Herrscht aber zwischen den angrenzenden Lösungen eine osmotische Differenz $d\mu_L$, dann gilt

$$d\mu_L = V_L dP_Q \quad (7.8)$$

Und damit ist die thermodynamische Randbedingung erfüllt. Der Quellungsdruck ist demnach keine unmittelbare Meßgröße, sondern stellt eine Größe dar, die so bestimmt wird, daß die thermodynamische Randbedingung Gl. (7.5) erfüllt ist.

Den Quellungsdruck ermittelt man durch Vergleich der Sorptionsisothermen der vernetzten und der unvernetzten Form bei gleichem Wassergehalt n . Aus der dabei ermittelten Differenz der chemischen Potentiale

$$\mu_L = \mu_L^{\text{Aust.}} - \mu_L^{\text{PSS}} = V_L P_Q \quad (7.9)$$

errechnet man den Quellungsdruck nach der Beziehung

$$P_Q = \frac{RT}{V_L} (\ln a_w - \ln a'_w) \quad (7.10)$$

wobei V_L das Molvolumen des Lösungsmittels, a_w die Wasseraktivität im Austausch und a'_w die Wasseraktivität in der PSS bedeutet. Ein solches Verfahren zur Ermittlung des Quellungsdruckes ist in Abb. 7.9 dargestellt.

Bei der Anwesenheit von Donnanionen in der Ionenaustauschermembran kann man bei festgehaltener Wasseraktivität (Punkt A) zwei entgegengesetzte Effekte beobachten. Die Donnanionen können eine Dampfdruckerniedrigung des Wassers in der Membran (Punkt A_1') oder eine Dampfdruckerhöhung (Punkt A_2') erzeugen. Dementsprechend wird mehr oder weniger Wasser sorbiert, bis ein

$$P_Q^D = \frac{RT}{VL} (\ln a_w - \ln a_w^0) \quad (7.12)$$

wobei a_w^0 die Wasseraktivität in der Membran ohne Donnanionen bedeutet. Diese Quellungsdruckdifferenzen können anhand der gemessenen Sorptionsisothermen für das betreffende System ermittelt werden. Man liest die Werte der Wasseraktivität bei den Kurven mit verschiedenen Donnanionenkonzentrationen bei gleichem Wassergehalt n ab. Vom Logarithmus dieser Werte wurde der Logarithmus der Wasseraktivität in der freien Lösung abgezogen und nach Gl. (7.12) die P_Q^D Werte erhalten. Die Abhängigkeit des P_Q^D von den Konzentrationen der Donnanionen ist für Systeme NaCl, LiCl, KCl und H_2SO_4 in Abb. 7.10, 7.11 und 7.12 dargestellt.

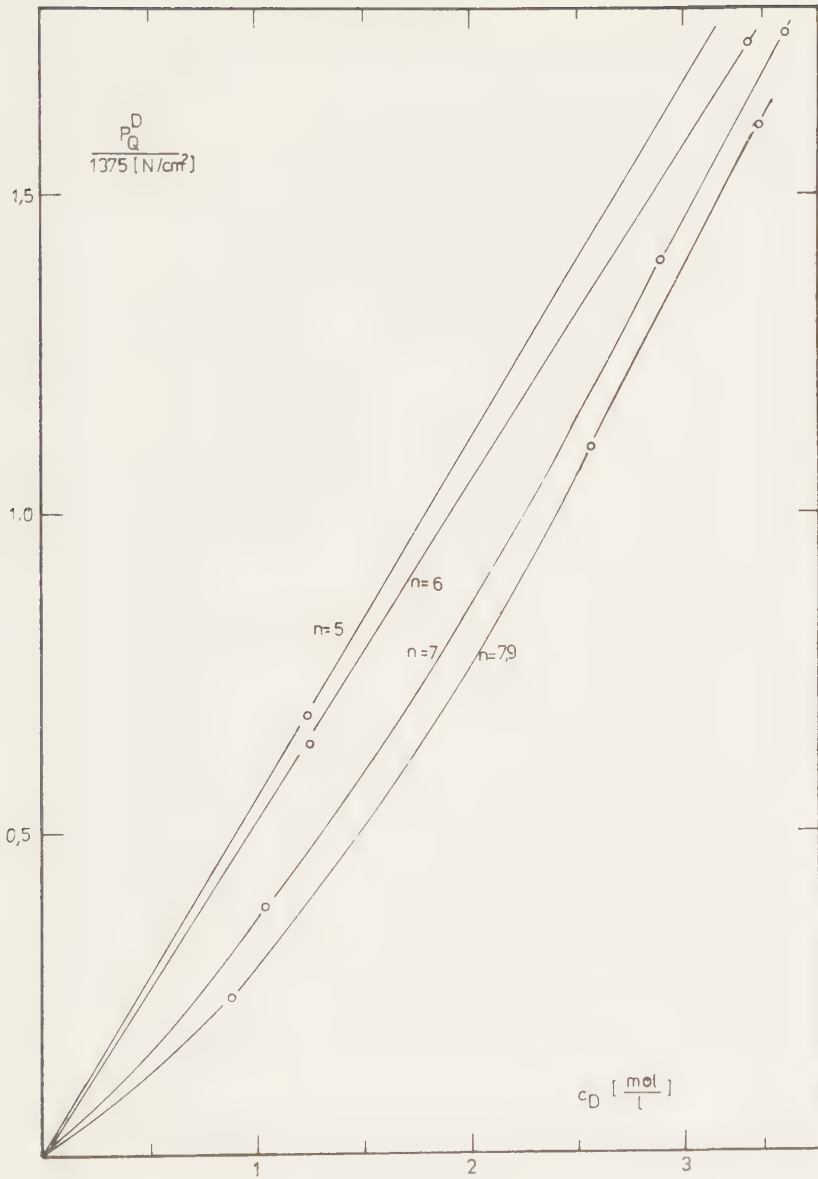


Abb. 7.10 Quellungsdruck als Funktion der Donnanionenkonzentration
 System: NaCl Parameter: Wassergehalt n

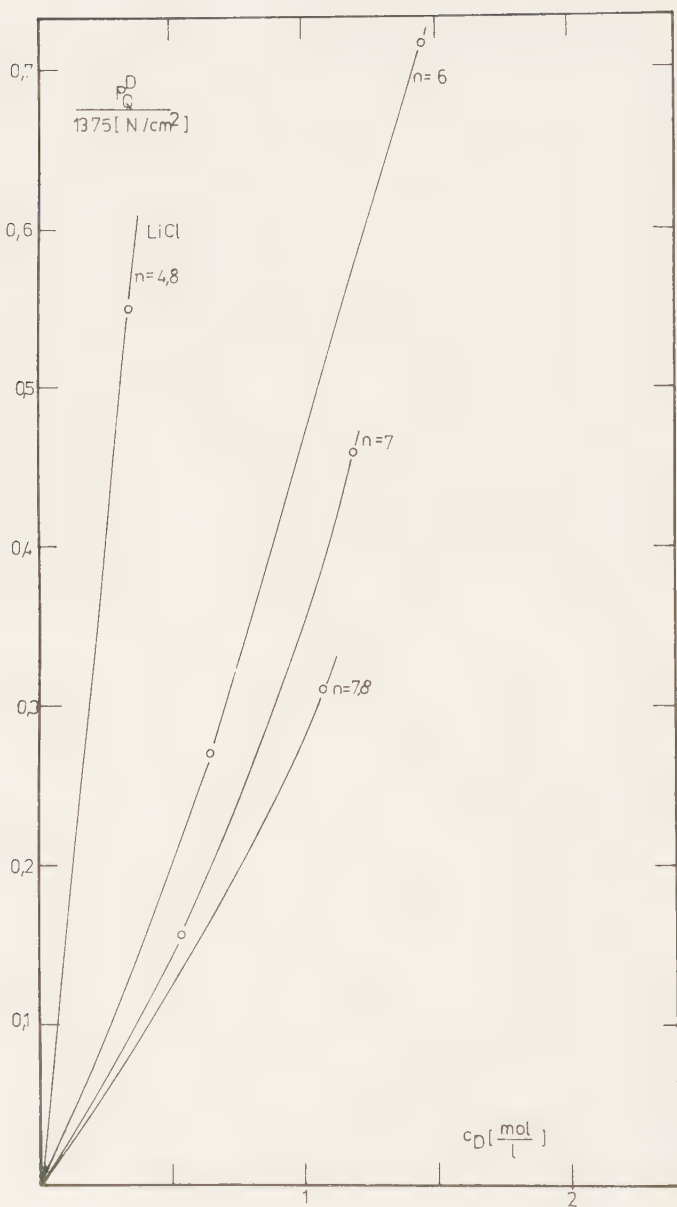


Abb. 7.11 Quellungsdruck als Funktion der Donnanionenkonzentration
System: KCl und LiCl Parameter: Wassergehalt n



Abb. 7.12 Quellungenndruck als Funktion der Donnanionenkonzen-
tration
System: H_2SO_4 Parameter: Wassergehalt n

7.3.1 Fehlerbetrachtung

Um die Größe der bei den Messungen auftretenden Fehler abzuschätzen, wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz auf die infrage kommenden Formeln angewendet. Wir erhalten für den relativen Fehler des Beladungswertes $b = H/m_0$ (H = Zahl der Haftstellen, m_0 = Gewicht des getrockneten Austauschers)

$$\frac{\Delta b}{b} = \sqrt{\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_0}{m_0}\right)^2}$$

Die Ablesegenauigkeit der Burette beträgt 0,02 ml und der benutzten Waage $\pm 10^{-4}$ g. Wir erhalten somit $\Delta H/H \approx 1,5 \%$ und $\Delta m_0/m_0 = 0,1 \%$. Daraus folgt ein relativer Fehler des Beladungswertes von $\Delta b/b \approx 1,5 \%$.

Die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gl.(7.3) liefert für die gemessene Molzahl der sorbierten Wasser n

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{m}{m-m_0} \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_0}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{m-m_0}{m} \frac{\Delta b}{b}\right)^2}$$

Da der Meßfehler der Mikrowaage weniger als 10^{-6} g beträgt, ergibt sich bei einer Mindesteinwaage von 10 mg für $\Delta m/m \approx 0,1 \%$, was auch für $\Delta m_0/m_0$ gilt. Somit erhalten wir für den relativen Fehler $\Delta n/n \approx 1,5 \%$. Dies wurde durch die Reproduzierbarkeitsmessungen bestätigt.

7.4 Anomale Osmose

7.4.1 Der Wasserstrom

Die Versuchsanordnung bei diesen Experimenten ist ähnlich der in einer Pfeffer'schen Zelle und ist bereits in Kapitel 6 näher beschrieben worden. In die eine Hälfte der osmotischen Zelle wurde stets eine verdünnte Lösung eines Elektrolyten eingefüllt und in die andere eine Lösung desselben Elektrolyten, jedoch von verschiedener Konzentration. Zunächst wurde der Wasserstrom durch die Membran als Funktion des auf die Membran wirkenden Gegendruckes gemessen. Dieser Druck, der entgegen dem Gradienten des chemischen Potentials des Wassers angelegt war, wurde von 0,0 bis ca. 1 atm. variiert. Die verwendete Membran konnte nur Drucke von ca. 1 atm. aushalten.

Die Kompensation des Wasserstroms als Funktion des angelegten Gegendrucks wurde an LiCl/LiCl , NaCl/NaCl und KCl/KCl Systemen gemessen. Diese Ergebnisse sind in Abb. 7.13 bis 7.15 graphisch dargestellt. Die Abb. 7.13 bis 7.15 zeigen deutlich die Linearität des Wasserstroms in Abhängigkeit von dem angelegten Gegendruck.

Diese lineare Abnahme des Wasserstroms ermöglicht uns, denjenigen Druck, der zum Verschwinden des Wasserstroms führt, durch Extrapolation zu ermitteln. Diese Kompensationsdrucke sind in Tabellen 7.6, 7.7 und 7.8 zusammengestellt (s.auch Abbildungen 7.13 bis 7.15).

Tabelle 7.6: Kompensationsdruck als Funktion der Konzentration
System LiCl/LiCl

c [mol/l]	0.1	0.2	0.4	0.75	1.0
P [10^5N/m^2]	0.98	1.38	2.10	2.91	3.51

Tabelle 7.7: Kompensationsdruck als Funktion der Konzentration
System NaCl/NaCl

c [mol/l]	0.2	0.5	0.4	0.75	1.0	1.25
P [10^5N/m^2]	0.61	0.69	1.3	1.80	2.26	2.7

Tabelle 7.8: Kompensationsdruck als Funktion der Konzentration
System KCl/KCl

c [mol/l]	0.1	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
P [10^5N/m^2]	0.61	1.08	1.82	2.19	2.62	2.88

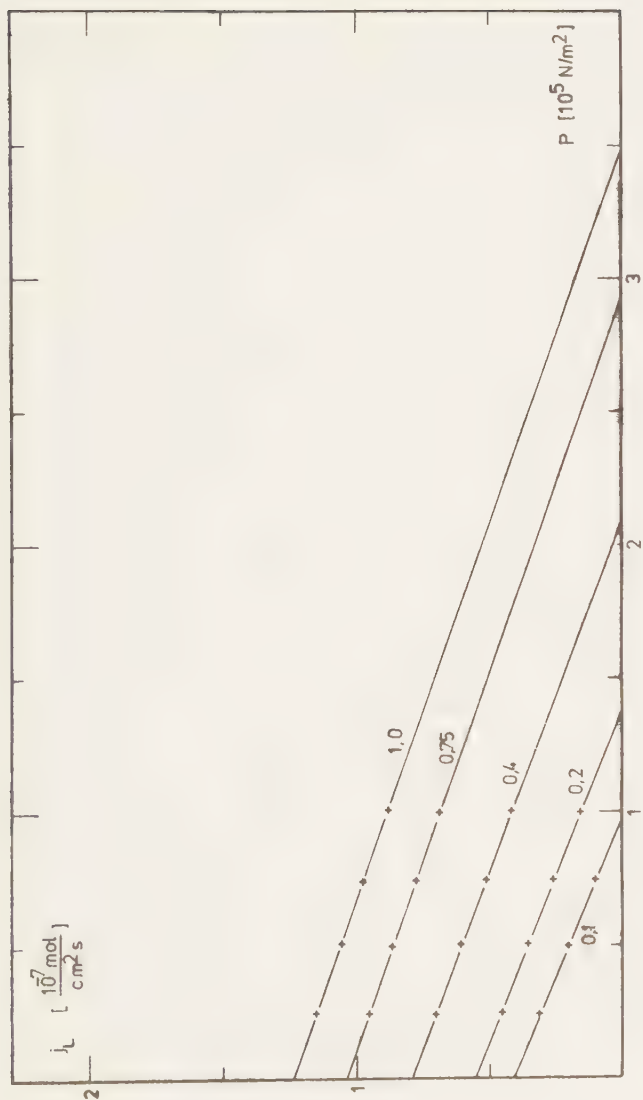


Abb. 7.13: Kompensation des Wasserstroms als Funktion des Druckes
System LiCl/LiCl
Parameter: Konzentrationsdifferenz

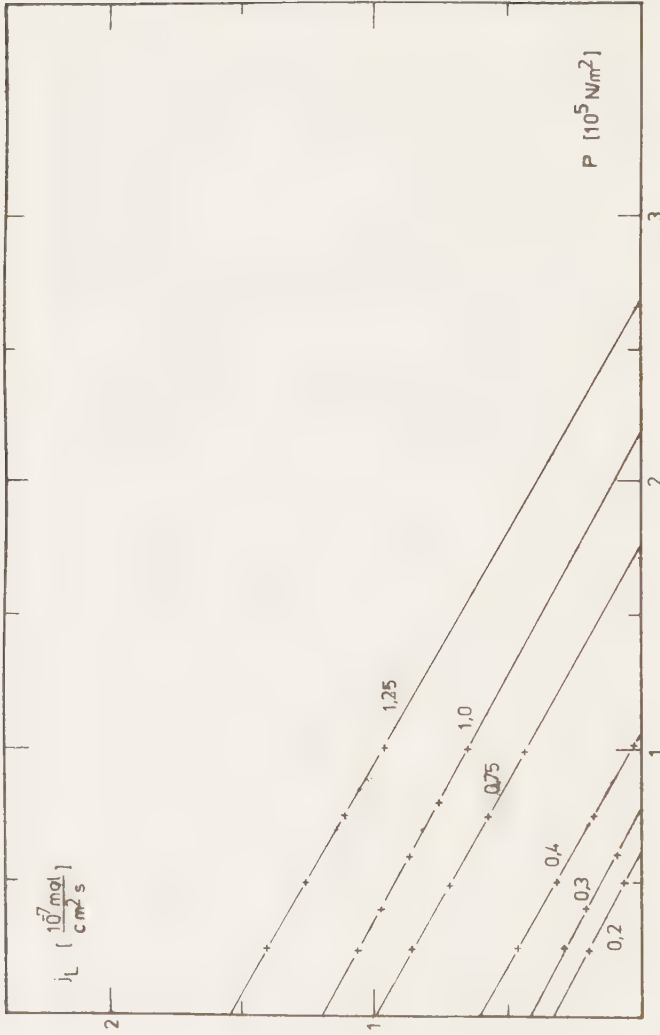


Abb. 14: Kompensation des Wasserstroms als Funktion des Druckes
 System NaCl/NaCl
 Parameter: Konzentrationsdifferenz

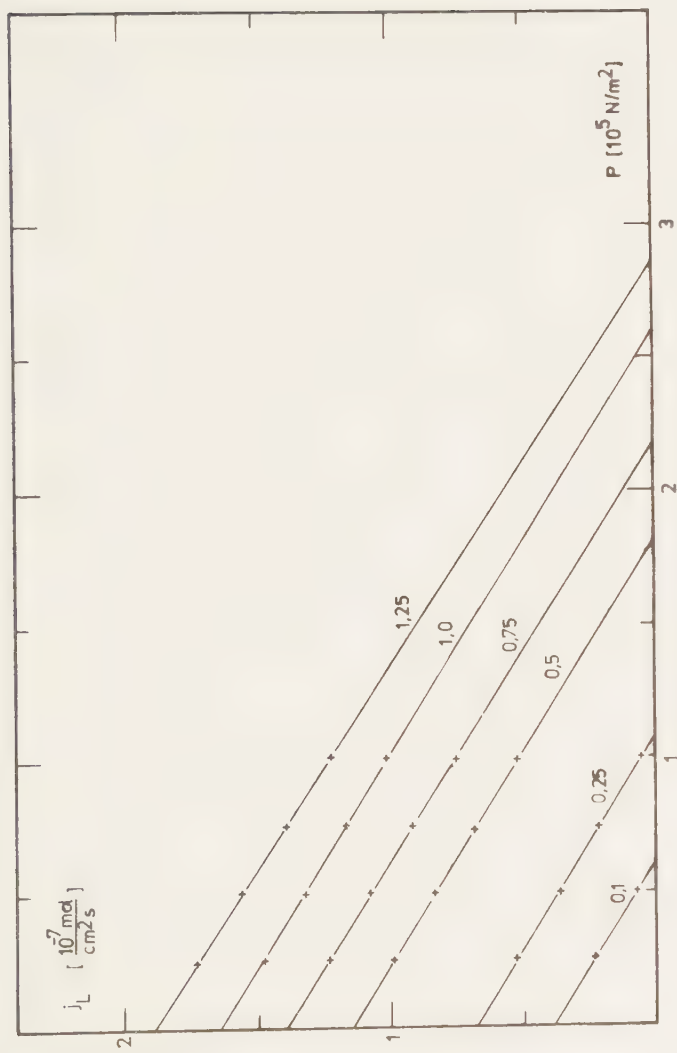


Abb. 7.15: Kompensation des Wasserstroms als Funktion des Druckes
 System KCl/KCl
 Parameter: Konzentrationsdifferenz

7.4.2 Scheinbarer osmotischer Druck

Der von außen angelegte hydrostatische Kompensationsdruck P , der zum Verschwinden des osmotischen Lösungsmittelstromes j_L an permeablen Membranen führt, ist bekannt als scheinbarer osmotischer Druck. In Abschnitt 7.4.1 haben wir die scheinbaren osmotischen Drucke für die Systeme LiCl/LiCl , NaCl/NaCl und KCl/KCl gemessen bzw. durch Extrapolation ermittelt. Tragen wir P gegen die äußere Konzentrationsdifferenz so auf, so erhalten wir die in Abb. 7.16 bis 7.18 dargestellten Diagramme. In diesen Abbildungen haben wir jeweils die osmotischen Drucke P_{os} , wie sie sich an semipermeablen Membranen einstellen würden, neben den scheinbaren osmotischen Druckten eingezeichnet. Wie daraus ersichtlich ist, liegt der scheinbare osmotische Druck in der Größenordnung von ca. 5 % des osmotischen Druckes, in Übereinstimmung mit Literaturangaben.

In Kapitel 4.3 haben wir die Formel für den scheinbaren osmotischen Druck abgeleitet. Sie lautet für 1-1 wertige Elektrolyte

$$P = \frac{R_v}{R_v+1} RT(X_2-X_1) + KBRT \ln \frac{X_2+B}{X_1+B}$$

mit

$$X_2 = \sqrt{\frac{r^2}{j^2} c_2^2 + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}, \quad X_1 = \sqrt{\frac{r^2}{j^2} c_1^2 + \left(\frac{c_F}{2}\right)^2}$$

$$R_v = \frac{R_k}{R_D}, \quad K = \frac{R_v+2}{R_v+1}, \quad B = \frac{c_F}{2} \frac{R_v-1}{R_v+1}$$

In diesen Gleichungen treten drei physikalische Größen auf, die zur Berechnung des scheinbaren osmotischen Drucks notwendig sind.

- 1) Festionenkonzentration c_p : Diese Größen wurden experimentell ermittelt (s.Tabelle 4.1 und 5.5).
- 2) Verhältnisse der Reibungskoeffizienten R_v : Die nach Dickel und Kretner ermittelten Werte (s.Tabelle 5.3) wurden verwendet.
- 3) Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten γ/γ' : Für den Aktivitätskoeffizienten in der Außenlösung γ wurden Literaturwerte verwendet.

Die Aktivitätskoeffizienten in der Membranphase γ' sind für NaCl gemessen worden (s.Abb. 4.2 und Tab. 7.10).

Die γ' Werte des LiCl sind von G.Backhaus /38/ gemessen worden. Die Verhältnisse zu den in der Lösung gefundenen Werten sind ebenfalls in Tabelle 7.10 aufgeführt. Wie daraus ersichtlich, sind die Verhältnisse γ/γ' für LiCl und NaCl nicht wesentlich verschieden. Für KCl existieren keine gemessenen Werte der γ' . Bei unseren Berechnungen haben wir einen ähnlichen Verlauf wie die der NaCl-Kurve (s.Abb. 4.2) angenommen.

Die so berechneten Werte des scheinbaren osmotischen Druckes sind neben den experimentell gefundenen Werten für LiCl/LiCl, NaCl/NaCl und KCl/KCl-Systeme in Abb. 7.16, 7.17 und 7.18 aufgetragen. Wir finden gute Übereinstimmung innerhalb der Meßfehlergrenze.

Tabelle 7.10

c	0,1	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0
γ/γ' NaCl	1,32	1,27	1,14	1,09	1,03	1,0
γ/γ' LiCl				1,30	1,14	1,03

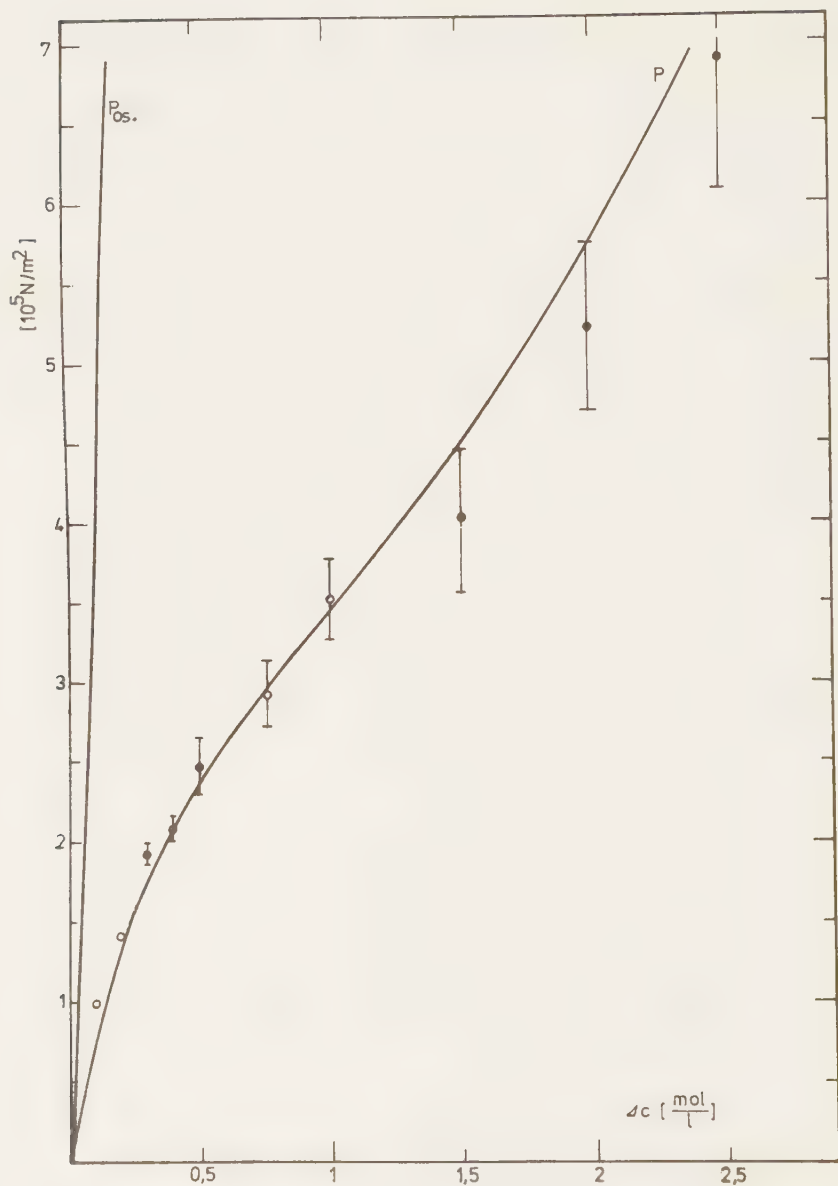


Abb. 1.14: Scheinbarer osmotischer Druck als Funktion der Konzentration im System LiCl/LiCl

— Berechnete Kurve

• Gemessen von Bälz /35/

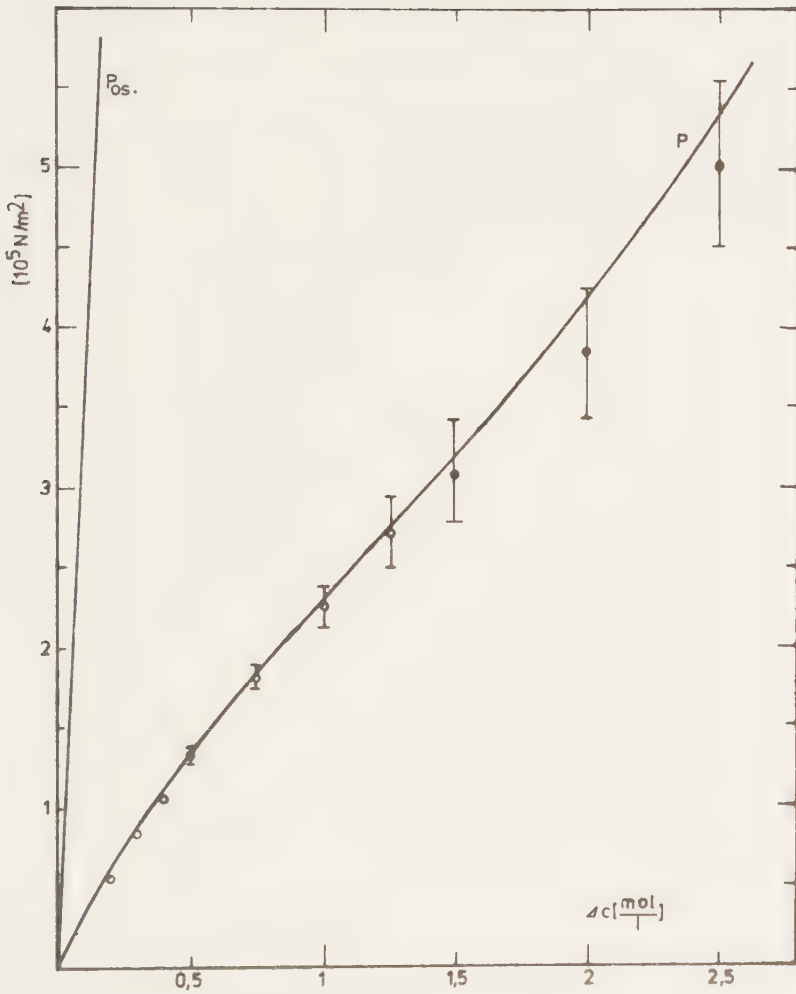


Abb. 7.17: Scheinbarer osmotischer Druck als Funktion der Konzentration im System NaCl/NaCl

— Berechnete Kurve

• Gemesse von Bälz /35/

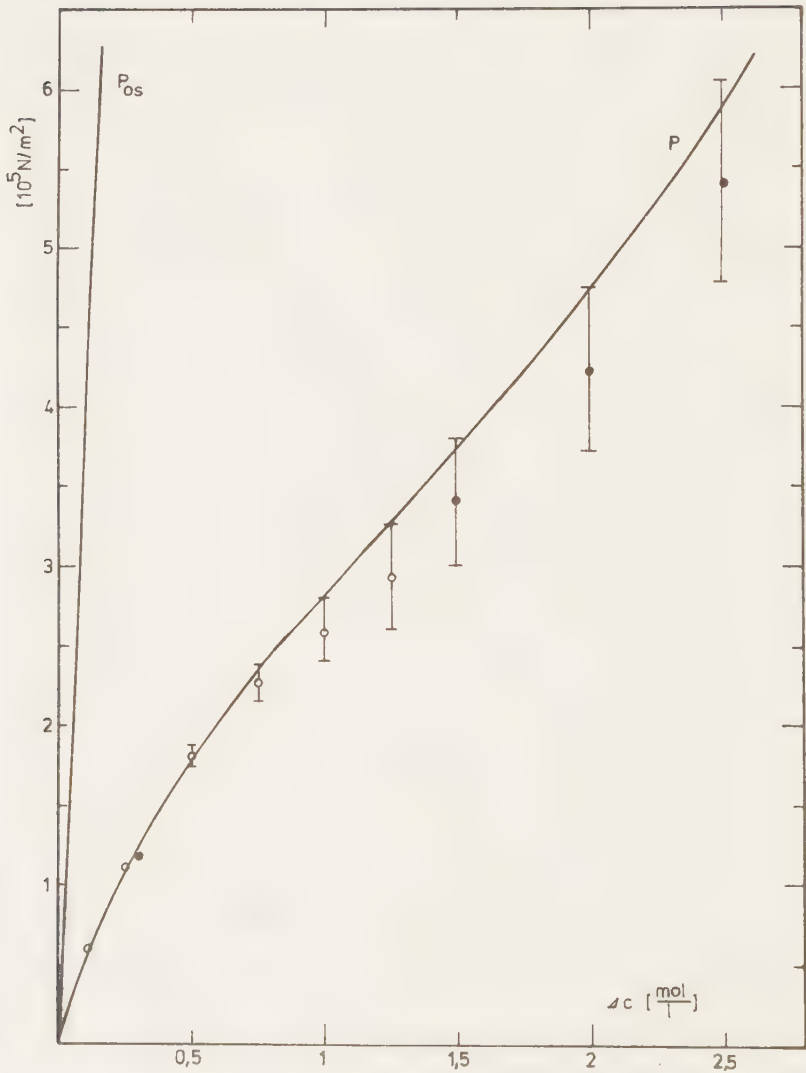


Abb. 7.18: Scheinbarer osmotischer Druck als Funktion der Konzentration im System KCl/KCl

— Berechnet Kurve

• Gemessen von Bälz /35/

8. DISKUSSION

8.1 Die phenomenologische Theorie von Schlögl

Eine Methode zur quantitativen Beschreibung der Transportprozesse durch Ionenaustauschermembranen bietet die Theorie von Schlögl /8/. Nach Schlögl setzt sich der scheinbare osmotische Druck aus dem aus dem van't Hoff'schen Gesetz folgenden Druck und dem elektroosmotischen Druck wie folgt zusammen:

$$P = \delta P' - \delta P + \Delta \bar{P} \quad (8.1)$$

Die ersten beiden Terme stellen die osmotischen Differenzen zwischen den beiden Grenzflächen dar. Grenzt eine Lösung an eine Membran, dann berechnet er die osmotische Differenz an einer solchen Grenzfläche einfach nach dem van't Hoff'schen Gesetz

$$\delta P = RT(c^M - c) \quad (8.2)$$

wobei c^M die Konzentration der Ionen in der Membran und c die in der Lösung bedeutet. Drücken wir c^M durch die Donnanionen-konzentration c_D aus, so schreibt sich Gl.(8.2) für 1 -1 wertigen Elektrolyte

$$\delta P = RT(c_F + 2c_D - 2c) \quad (8.3)$$

Daraus ergibt sich für die Druckdifferenz der beiderseits einer Membrane angrenzenden Lösungen

$$\delta P' - \delta P = 2RT(\Delta c - \Delta c_D) \quad (8.4)$$

Die Druckdifferenz $\Delta \bar{P}$ in Gl.(8.1), die von dem elektrischen Potential $\Delta \phi$ herrührt, ist nach Schlögl gegeben durch

$$\delta \bar{P} = - RT \ c_F d\phi \quad (8.5)$$

Die Potentialdifferenz $d\phi$ erhält man aus der Nernst-Plank'schen Gleichung Gl.(3.4), die bei der vernachlässigbaren Strömungsgeschwindigkeit für 1 -1 wertigen Elektrolyt so umgeformt werden kann

$$R_K dc_K - R_D dc_D = R_K \ c_K d\phi + R_D \ c_D d\phi \quad (8.6)$$

Beachten wir, daß in der Membran $dc_K = dc_D$ und $c_K = c_F + c_D$ ist, so schreibt sich Gl.(8.6) nach $d\phi$ aufgelöst

$$d\phi = U \frac{2dc_D}{c_F(1+U) + 2c_D} \quad (8.7)$$

Nach Integration erhält man für

$$d\phi = U \ln \frac{2c'_D + c_F(1+U)}{2c_D + c_F(1+U)} \quad (8.8)$$

Damit lautet die Schlögl'sche Formel für den scheinbaren osmotischen Druck

$$P = RT[(2\Delta c - 2\Delta c_D) + U c_F \ln \frac{2c'_D + c_F(1+U)}{2c_D + c_F(1+U)}] \quad (8.9)$$

Wie diese Theorie mit dem Experiment übereinstimmt, wollen wir an einem praktischen Beispiel zeigen. Dazu haben wir KCl/KCl System gewählt, wobei die Reibungskoeffizienten R_K und R_D gleich sind und somit U in Gl.(8.9) gleich Null wird. Gl.(8.9) vereinfacht sich dann zu

$$P = 2 RT(\Delta c - \Delta c_D) \quad (8.10)$$

Die so berechneten Werte des scheinbaren osmotischen Drucks haben wir neben den experimentell gefundenen Werten und den von uns berechneten Werten in Abb. (8.1) aufgetragen. Wie daraus ersichtlich ist, weichen die nach Schlögl berechneten Werte bis zu 2000 % von den experimentell gefundenen Werten ab. Damit die Schlögl'sche Formel Gl.(8.9) mit dem Experiment übereinstimmt, muß man für U Werte zwischen -0,5 und -0,95 wählen, was einer Änderung der Verhältnisse der Reibungskoeffizienten zwischen $R_K/R_D = 0,33$ und $R_K/R_D = 0,02$ entsprechen würde. Solche Änderungen der Verhältnisse der Reibungskoeffizienten konnte von Kretner und Dickel /29/ durch direkte Messungen nicht bestätigt werden in Übereinstimmung mit anderen Autoren /39/.

Betrachten wir nun einen rein hypothetischen Fall der sehr großen Außenkonzentration c . Im Grenzfall, wenn $c \rightarrow \infty$ geht, wird $c_D = c_F$ und der scheinbare osmotische Druck wird gleich Null, was natürlich nicht festgestellt wurde.



Abl. 8.1: Scheinbarer osmotischer Druck als Funktion der Konzentration

System KCl/KCl

S - Berechnet nach Scatchard /8/

8.2 Verwendung der Onsager Relation

Eine wichtige Rolle in der Theorie der Osmose spielt die Onsager Relation. Betrachtet man ein zwei Ströme System, dann geht man formal von einem allgemeinen Ansatz der Form

$$\begin{aligned} Y_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ Y_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{aligned} \quad (8.11)$$

aus, wobei X_1 und X_2 physikalische Größen darstellen, die den Größen Y_1 und Y_2 zugeordnet sind. Durch eines der Größenpaare müssen dabei die unabhängigen, d.h. die willkürlich wählbaren Größen ausgedrückt werden, durch das andere die abhängigen Größen.

Die Anwendung der Onsager Relation entspringt immer dem folgenden Gedankengang:

a) Man wählt $Y_1 = 0$ und erhält

$$(X_1/X_2)_{Y_1=0} = -L_{12}/L_{11} \quad (8.12)$$

b) Man wählt $X_2 = 0$ und erhält

$$(Y_1/Y_2)_{X_2=0} = L_{11}/L_{21} \quad (8.13)$$

Da $L_{21} = L_{12}$ folgt daraus

$$(X_1/X_2)_{Y_1=0} = (Y_2/Y_1)_{X_2=0} \quad (8.14)$$

Das klassische Beispiel der elektrokinetischen Effekte erhält man, wenn man

$$X_1 = \Delta\phi, \quad X_2 = \Delta P, \quad Y_1 = I = \text{el. Strom und} \quad Y_2 = J_L = \text{Wasser-}$$

strom setzt. Gl.(8.14) nimmt dann die Form

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_{I=0} = - \left(\frac{j_L}{I}\right)_{P=0} \quad (8.15)$$

Ebenso erhält man, wenn man $Y_2 = 0$ wählt

$$(X_1/X_2)_{Y_2=0} = - L_{22}/L_{21} \quad (8.16)$$

und wenn man $X_1 = 0$ wählt

$$(Y_1/Y_2)_{X_1=0} = L_{12}/L_{22} \quad (8.17)$$

Da $L_{21} = L_{12}$ ist, ergibt sich daraus

$$(X_2/X_1)_{Y_2=0} = - (Y_1/Y_2)_{X_1=0} \quad (8.18)$$

Daraus ergibt sich bei Anwendung auf die elektrokinetischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \phi}\right)_{j_L=0} = - \left(\frac{I}{j_L}\right)_{\Delta \phi=0} \quad (8.19)$$

Setzt man für $X_1 = \Delta n_L$ und $Y_1 = x$ ($x = (v_i - v_L)q =$ chemischer Strom), so schreibt sich Gl.(8.17)

$$L_{12}/L_{22} = \left(\frac{x}{v_L q}\right)_{P_{os.}=0} = \frac{v_i - v_L}{v_L} = -\sigma \quad (8.20)$$

Das ist der von Staverman /40/ abgeleitete Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten σ .

Analog läßt sich zeigen, daß

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_{os.}}\right)_{j_L=0} = - L_{12}/L_{22} = \sigma \quad (8.21)$$

Schlögl /8/ geht mit diesen Überlegungen weiter und leitet für diesen Reflexionskoeffizienten σ eines 1 -1 wertigen Elektrolyten und eine Kationenaustauschermembran folgenden Ausdruck ab

$$\sigma = \frac{1 + R_K/R_D}{\exp(|\Delta\phi|) + R_K/R_D \exp(-|\Delta\phi|)} \quad (8.22)$$

($\Delta\phi$ =Donnan-Potential)

Zwischen dem Konzentrationsverhältnis c_F/c und dem Donnan-Potential wurde dabei die Relation abgeleitet

$$c_F/c = \exp(|\Delta\phi|) - \exp(-|\Delta\phi|) \quad (8.23)$$

Diese Theorie ist im Fall der isotonen Osmose (s.Abschnitt 5.3) nicht anwendbar, da bei Isotonie $\Delta\mu_L=0$ ist und somit σ in Gl.(8.21) unendlich wird.

Um diese Theorie an nichtisotonen Systemen zu überprüfen, sind Schönborn und Woerman /41/ folgendermaßen vorgegangen. Die Autoren haben den Reflexionskoeffizienten für eine vorgegebene Konzentration ermittelt durch Messungen des scheinbaren osmotischen Drucks P und den berechneten Werten für den osmotischen Druck P_{os} . Andererseits berechnen die Autoren die σ -Werte auf Grund angenommener Werte von R_K/R_D nach Gl.(8.22) und (8.23). Damit die Theorie mit dem Experiment übereinstimmt, wurden dabei für die Verhältnisse der Reibungskoeffizienten folgende Werte postuliert: R_H/R_{Cl} von 10 bis 1,1, R_{Li}/R_{Cl} von 12,5 bis 1,4 und $R_H/R_{Li} = 0,8 = \text{konstant}$.

Solche Änderungen der Verhältnisse der Reibungskoeffizienten konnten wiederum Kretner und Dickel /29/ durch direkte Messungen nicht bestätigen.

9. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Aufgabe, die Phänomene der Osmose an Kationenaustauschermembranen zu beschreiben.

Die theoretische Grundlage bildet das Extremalprinzip angewendet auf einen Ausdruck für die lokale Entropieproduktion.

Mit Hilfe dieser Theorie wurden die Transportgleichungen durch zwei offene Grenzflächen, für isotone- sowie für nichtisotone- anomale Osmose abgeleitet. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Darlegung der Kräfte einschließlich der Zwangskräfte, die während des Transportprozesses in Erscheinung treten.

Zwei Methode zur Ermittlung der in der Theorie auftretenden phänomenologischen Koeffizienten der Reibung wurden beschrieben. Der Vergleich mit den numerischen Auswertungen gibt gute Übereinstimmung.

Der Lösungsmittelstrom bei der isotonen Osmose wurde mittels der Theorie aus den dabei auftretenden Ionenströmen berechnet, wobei eine gute Übereinstimmung gefunden wurde.

Die Gleichung für den scheinbare osmotische Druck bei der anomale Osmose wurde abgeleitet. Der scheinbare osmotische Druck wurde für die Systeme LiCl/LiCl , NaCl/NaCl und KCl/KCl berechnet und mit den von uns und anderen Autoren experimentell ermittelten Werten verglichen. Theorie und Experiment stimmen innerhalb der Meßfehlergrenze gut überein.

Die Sorptionsisothermen wurden für HCl/HCl , LiCl/LiCl , NaCl/NaCl , KCl/KCl , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ Systeme bei Anwesenheit der Donnanionen gemessen und die dabei auftretenden Änderungen des Quellungsdrucks in der Membran ermittelt.

Zuletzt wurde diese Arbeit mit den Arbeiten der anderen Autoren verglichen und diskutiert.

10. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Nollet A., Historie de l' Academic Royal des Sciences, Paris (1784)
- /2/ Pfeffer W., Osmotische Untersuchungen, Leipzig (1877)
- /3/ Van't Hoff, Z. phys. Chem. 1 481 (1877)
- /4/ Dutrochet M., Ann. Chim. Phys., 60 337 (1835)
- /5/ Graham T., Phyllos. Trans. Roy. Soc. 114 177 (1854)
- /6/ Sollner K., "Ion Transport across Membranes" Acad. Press, New York (1954)
- /7/ Schlögl R., Z. f. Phys. Chem. NF 3 (1955)
- /8/ Schlögl R., "Stofftransport durch Membranen" Steinkopf Verl., Darmstadt (1964)
- /9/ Franke W., Dissertation, München (1971)
- /10/ De Groot, "Thermodynamik d. irr. Prozesse" BI, Mannheim (1966)
- /11/ De Groot, "Thermodynamic of irr. Processe" North-Holand pub. Co., Amsterdam (1958)
- /12/ Dickel G., Backhaus G., (Trans. Farad. Soc., eingereicht 1976)
- /13/ Hönig H., Dissertation, München (1973)
- /14/ Dickel G., Z. Ph. Chem. NF 61 322 (1968)
- /15/ Dickel G., Z. Ph. Chem. NF 87 260 (1973)
- /16/ Gyarmati I., "Non-equilibrium Thermodynamics" Springer Verl., Berlin (1970)
- /17/ Onsager L., Separation of Gas (Isotope) Mixture by Irreversible Processes, Phys. Rev. 55 1137 A (1939)
- /18/ Routh E. J., On the Stability of a given State of Motion, London (1876)

- /19/ Hilbert D., Math. Anal. 62 351 (1906)
- /20/ Funk P., "Variat.-rechn. Math. Wissen-
schaft" Springer Verl., Berlin
(1970)
- /21/ Landau L. D.,
Lifschitz E.M., "Theoretische Physik" BI,
Akademie Verl. Berlin (1963)
- /22/ Hilbert D., Arch. math. Phys., BI. 213 (1901)
- /23/ Donnan F. G., Z. Elektrochem. 17 572 (1911)
- /24/ Boyd C. E.,
Bunzl K., J. Am. Chem. Soc. 89 1776 (1967)
- /25/ Nernst W., Z. phys. Chem. 2 613 (1888)
- /26/ Michaelis L., Naturw. 14 33 (1926)
- /27/ Teorell T., Trans. Farad. Soc. 33 1053, 1086
(1937)
- /28/ Meyer K.H.,
Sievers J.F., Helv. Chim. Acta 19 649, 665
(1936)
- /29/ Kretner R.,
Dickel G., (Z. Phys. Chem., eingereicht
1977)
- /30/ Skog D. A.,
West S. M., "Fundamentals of Analytical
Chemistry" Holt, Rinehart and
Winston, New York (1961)
- /31/ Landolt,
Börnstein, Tab. f. phys. Chem. IIb 1111
(1931)
- /32/ Landolt,
Börnstein, Tab. f. Phys. Chem. IIc 2138
(1936)
- /33/ Stokes R. H.,
Robinson R. H., Ind. Eng. Chem. 41 2013 (1949)
- /34/ Roschy M., Dissertation, München (1970)
- /35/ Bälz U., Dissertation, München (1972)
- /36/ Backhaus G., Dissertation, München (1974)

- /37/ Dickel G.,
Hartman J. W., Z. phys. Chem. NF 23 1 (1960)
- /38/ Backhaus G., (In Vorbereitung 1977)
- /39/ Jakubovic A. O., Trans. Farad. Soc. 55 1570 (1959)
- /40/ Staverman A.J., Trans. Farad. Soc. 48 176 (1952)
- /41/ Schönborn M.,
Woermann D., Ber. d. Bunsenges. 71 843 (1967)

Lebenslauf

Am 15 Februar 1945 wurde ich, Bozo Pitesa, in Split in Jugoslawien geboren. Von 1952 bis 1960 besuchte ich die Volksschule und von 1960 bis 1964 die Oberschule in Split. Im Januar 1965 emigrierte ich in die Vereinigten Staaten von Amerika. Im Januar 1967 wurde ich immatrikuliert am Polytechnic Institute of Brooklyn, New York. Im Mai 1974 schloß ich mein Studium mit der Prüfung zum Master of Science Chemistry ab. Im Januar 1975 begann ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität München unter Leitung von Prof. Dr. G. Dickel mit der vorliegenden Dissertation.

